

hydrate und der Enzyme der Malzkeime angestellt, von denen Saccharose und Xylan (Gummikörper), sowie Kohlenhydrate und Eiweiß spaltende Enzyme festgestellt wurden.

Erwähnenswert ist noch das Urteil des Reichsgerichts vom 16./4. 1917²⁸⁹⁾ (I. D. 131. 17), nach dem entsprechend einem älteren über Hefe²⁹⁰⁾ auch Malz als ein Nahrungsmittel zu betrachten und als solches den Gegenständen des täglichen Bedarfs im Sinne des Gesetzes²⁹¹⁾ zuzuzählen ist.

14. Konservierungsmittel.

Cohn²⁹²⁾ berichtet über das Erhaltungsmittel „Microbin“ das zur Frischhaltung Fruchtsäften und -weinen, Marmoladen, Gemüsekonserven in einer Menge von 0,1% zugesetzt wird und sich daraus wieder ausscheiden soll. Es ist das Natriumsalz der p-Chlorbenzoesäure. Es gelang Vf., die freie Säure, die nur schwer in Wasser löslich ist, in jedem Falle durch Ausschütteln mit Äther oder Abdestillieren im Wasserdampfstrom nachzuweisen. — Die Anwendung des Mittels ist, da seine Unschädlichkeit jedenfalls noch keineswegs ausreichend erprobt ist, auch bei Kennzeichnung nicht gutzuheißen (Ref.).

Erwähnt sei ferner noch das Gutachten der Kgl. Wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 8./7. 1914, betr. die Anwendung von Zimtsäure zur Nahrungsmittelkonservierung²⁹³⁾. Diese Säure ist in dem Erhaltungsmittel „Phenakrol“ im Gemische mit Milchsüßholz (1:9) enthalten. Die Deputation gelangt zu dem Urteil, daß die pharmakologischen Eigenschaften der Zimtsäure noch in ganz unzureichendem Maße erforscht sind, und deshalb die Anwendung der Zimtsäure zu gedachtem Zwecke so lange Bedenken erregt, als nicht durch einwandfreie Versuche ihre völlige Harmlosigkeit für den menschlichen Körper erwiesen ist.

15. Sauerwaren.

Dox und Plaisance²⁹⁴⁾ haben Mannit regelmäßig bei der Grubenkonservierung von Korn und anderen Rohrzucker enthaltenden Pflanzen beobachtet, der dabei aus dem Zucker, insbesondere aus dem Fructoseteil durch bakterielle Reduktion entsteht. Bigelow²⁹⁵⁾ gibt einen Überblick über die bei der Kontrolle, Begutachtung und Untersuchung von konservierten Lebensmitteln zu beobachtenden Grundsätze, Merkmale u. a.

16. Gärungschemie, Hefe, Bakteriologie.

Neuberg und Färber²⁹⁶⁾ berichten über Versuche der zellfreien Gärung in alkalischen Lösungen; sie wurden angestellt, um entweder andere als die normalen Erzeugnisse der Gärung zu erhalten oder diese in ungewöhnlichen Mengen, die einen Schluß auf die Zwischenstufen der Gärung ermöglichen; es wurde eine Verringerung der Menge des Alkohols, eine Vermehrung des Acetaldehyds und Bildung neuer Produkte, darunter besonders Trimethylenglykol, beobachtet. Lindet²⁹⁷⁾ hat über den Verlust gearbeitet, der bei der alkoholischen Gärung entsteht und etwa 6% des angewandten Zuckers, als Glucose berechnet, beträgt. Es zeigt sich, daß der Verlust im Verhältnisse zur gebildeten Hefenmenge als Maßstab für den Wert der der Hefe zur Verfügung stehenden Nährmittel dienen kann. Gillet²⁹⁸⁾ hat bei einigen Nachproduktenfüllmassen in Zuckerfabriken, die „Schaumgärung“ zeigten, einen thermophilen Mikroorganismus nachgewiesen, ohne indes bestimmt behaupten zu können, daß die Schaumgärung bakteriellen Ursprung habe. Dery²⁹⁹⁾ berichtet über die bakteriologischen Enzyme der Hefe und

ihre Beziehung zur Autolyse, und Kayser³⁰⁰⁾ über seine Untersuchungen der Apiculatushefen, die bei der Vergärung von Äpfeln für sich und im Gemisch mit Rüben (zur Gewinnung von Alkohol in Frankreich) gewisse Schwierigkeiten verursachen. Bokorny³⁰¹⁾ erörtert seine Versuche, Hefe unter Einwirkung schädlicher Stoffe zur Fettbildung anzuregen sowie zur Herstellung von Dauerhefe. Boas³⁰²⁾ ist es gelungen, bei Versuchen mit Penicillium- und Aspergillusarten durch Züchtung in Zuckerlösung mit Ammonsalzen von Mineralsäuren und mit MgSO₃ und K₂HPO₄ Bildung von Stärke oder eines mit Jod sich stark blau färbenden Stoffes zu erzielen. Unter normalen Verhältnissen kommen Stärke und dieser ähnliche Stoffe in Schimmelpilzen nicht vor.

(Schluß folgt.)

Acetaldehyd und Essigsäure aus Acetylen.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Die Mitteilung des Consortiums für elektrochemische Industrie auf S. 220 Ihrer Zeitschrift macht folgende Berichtigung meinerseits erforderlich.

Das Consortium bezeichnet als wichtigsten Fortschritt auf dem Gebiete der Acetaldehyddarstellung die Behandlung der Reaktionsflüssigkeit mit einem zirkulierenden Acetylenüberschuß, behauptet, daß diese Arbeitsweise zuerst durch seine Anmeldung C. 22 203 vom 27./7. 1912 bekannt geworden sei, und daß ich nach Bekanntwerden dieser Anmeldung meinerseits vergeblich versucht habe, auf diese Arbeitsweise ein Patent zu erhalten. Demgegenüber stelle ich folgendes fest:

1. Die Anwendung eines Acetylenüberschusses, der den gebildeten Acetaldehyd mitreißt, nach dem Consortium „der wichtigste Fortschritt auf dem Gebiete der Acetaldehyddarstellung“, ist bereits im Jahre 1898 (Zeitschrift für anorganische Chemie 1898, S. 56) von Erdmann und Köthner benutzt worden. Danach ist es klar, warum vom deutschen Patentamt auf das Verfahren der Anmeldung des Consortiums C. 22 203, welches dem Verfahren von Erdmann und Köthner gegenüber nichts Neues bietet, kein Patent erteilt worden ist.

2. Die Anwendung eines Acetylenüberschusses ist auch in meinen ältesten Acetaldehydpatenten enthalten. So ist in den Erteilungsakten meines D. R. P. 267 260 vom 10./3. 1910 ausdrücklich angegeben, daß bei der praktischen Durchführung meines Verfahrens die Anwendung eines Acetylenüberschusses für den Fachmann ohne weiteres gegeben ist, daß es unter Umständen sogar unmöglich ist, das Verfahren anders auszuführen. Diesen Standpunkt haben außer mir auch das deutsche Patentamt und die Elberfelder Farbenfabriken, die gegen dieses Patent Einspruch erhoben hatten, vertreten. Daß es dem Consortium bei diesem Sachverhalt gelungen ist, dieses Verfahren im Auslande unter Schutz zu stellen, kann gerade als Illustration der Frage gelten, wie leicht Erfindungen im Ausland umgangen werden können.

3. Dem Consortium ist dieser tatsächliche Sachverhalt schon längst bekannt; ihm wurde nämlich auf seinen Antrag die Einsichtnahme in die Erteilungsakten des obengenannten D. R. P. 267 260 gewährt, um ihm die Möglichkeit zu geben, die Richtigkeit meiner Angaben nachzuprüfen. Wenn es trotzdem in der ihm beliebigen Weise die Sache darstellt, so richtet sich die Art dieser Darstellung von selbst.

4. In meiner Anmeldung, auf die sich das Consortium beruft, war ein Combinationsverfahren, bei welchem die Anwendung eines Acetylenüberschusses nur eine Komponente bildete, geschildert. Ich habe aber in der Anmeldung ausdrücklich hervorgehoben, daß diese Komponente eine bekannte Darstellungsweise bildet.

5. Die Ausführungen des Consortiums haben meine Angaben über seine Versuche, meine Patente zu umgehen, nicht widerlegt. Das Consortium versucht auch gar nicht, meine Angaben über die technische Bedeutung meiner Patente sachlich zu widerlegen. Seine Behauptung, daß der Inhalt meiner beiden älteren Patente sich mit den zwei Anmeldungen von Dr. A. Wunderlich voll-

³⁰⁰⁾ Compt. rend. 164, 739 [1917]; Chem. Zentralbl. 1917, II, 110.

³⁰¹⁾ Allg. Brauer- u. Hopf.-Ztg. 56, 1479, 1547 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18, 355 [1917].

³⁰²⁾ Biochem. Zeitschr. 78, 308 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 193, 263 [1917].

²⁸⁹⁾ Gesetze u. Verordnungen 10, 161 [1918].

²⁹⁰⁾ Vgl. Fortschrittsbericht für 1913; Angew. Chem. 27, I, 618 [1914].

²⁹¹⁾ Vgl. Fortschrittsbericht für 1916; Angew. Chem. 30, I, 255 [1917].

²⁹²⁾ Z. öff. Chem. 22, 366 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 327 [1917].

²⁹³⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen [3] 48, 308 [1914]; Gesetze u. Verordnungen 8, 299 [1916]; Z. öff. Chem. 22, 206 [1916].

²⁹⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 39, 2078 [1917]; Angew. Chem. 31, II, 284 [1918].

²⁹⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 8, 1005 [1916]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 664.

²⁹⁶⁾ Biochem. Zeitschr. 78, 238 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 119 [1918].

²⁹⁷⁾ Bll. Soc. Chim. [4] 21, 41 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 318 [1917].

²⁹⁸⁾ Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1917, 521; Angew. Chem. 31, II, 80 [1918].

²⁹⁹⁾ Biochem. Zeitschr. 81, 107 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 237 [1917].

kommen decke, entspricht nicht den Tatsachen: meine Patente geben Einzelheiten an, die in den entgegengehaltenen Anmeldungen auch nur andeutungsweise nicht enthalten sind, die aber die Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen erst möglich machen.

6. Die Angabe des Consortiums, daß ihm Patente erteilt worden sind, deren Veröffentlichung ihrer Kriegswichtigkeit wegen unterblieben sei, läßt sich jetzt selbstredend nicht nachprüfen. Es läßt sich auch nicht beurteilen, ob diese Patente tatsächlich von Bedeutung sind. Jedenfalls geht, da das Verbot der Auslegung erst während des Krieges erlassen worden ist, daraus hervor, daß es sich um Patente handelt, welche erst während des Krieges, also, nachdem meine wichtigsten Patente, die das Problem in vollem Umfange gelöst haben, bereits bekannt geworden waren, eingereicht worden sind.

Dipl.-Ing. Nathan Grünstein.

Erwiderung.

(Eingeg. 2./1. 1919)

Zur Austragung von Patentstreitigkeiten halten wir zwar eine Zeitschrift nicht für den passenden Ort, wir möchten aber dem Wunsche des Einsenders nach einer eingehenderen sachlichen Erörterung im folgenden dadurch entsprechen, daß wir die Ansprüche der in Frage stehenden Patentanmeldungen einander gegenüberstellen. Es wird dadurch auch weiteren Kreisen eine Beurteilung dieser ja nicht uninteressanten Entwicklung eines Verfahrens möglich. Es handelt sich zunächst um das Verhältnis der ersten Anmeldung von Grünstein Nr. 250 356 vom 16./2. 1910 zu den älteren Anmeldungen von Dr. A. Wunderlich W 27 177 vom 9./2. 1907 und W 29 233 vom 16./6. 1907.

Wunderlich W 27 177 und W 29 233:

Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einwirkung von Mercurisalzen und wässriger Schwefelsäure, darin bestehend, daß man Acetylen auf Mercurisalze bei Gegenwart von wässriger Schwefelsäure unterhalb ihrer Siedetemperatur zweckmäßig bei niedrigen Temperaturen einwirken läßt.

Abänderung des durch Anmeldung W 27 177 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einwirkung von Mercurisalzen in Gegenwart von wässriger Schwefelsäure, darin bestehend, daß man an Stelle von Schwefelsäure hier andere anorganische sowie organische Säuren einwirken läßt.

Grünstein Nr. 250 356:

1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyd und dessen Kondensations- und Polymerisationsprodukten aus Acetylen durch Behandeln mit einer Lösung von Quecksilbersalz in Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei niedriger Temperatur, am besten bei 15–25°, jedoch nicht über 50° vornimmt.
2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Schwefelsäure eine andere Säure zum Lösen des Quecksilbersalzes benutzt, mit der Maßgabe jedoch, daß man Acetylen bei niedriger Temperatur einleitet, die Einleitung zeitweise unterbricht oder vermindert, die Lösung auf hohe Temperatur bringt, dann wieder unter Abkühlung Acetylen einleitet und so abwechselnd weiter verfährt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der Quecksilbersalzlösung ein indifferentes Salz zusetzt, das imstande ist, den Aldehyd auszusalzen, in welchem Falle bei dem Verfahren nach Anspruch 2 unter Umständen die abwechselnde Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur wegfallen kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quecksilbersalzlösung in Gegenwart eines in der reagierenden Salzlösung unlöslichen, flüssigen Stoffes wirken läßt, der auf den entstehenden Aldehyd reichlich lösend wirkt und sich mit ihm aus der wässrigen Schicht anreichert.

Daß Grünstein auf dieses Verfahren ein Patent erteilt worden ist, hat er dem Umstande zu verdanken, daß infolge eines Versehens die Wunderlich'schen Anmeldungen verfallen sind, die Auslegung derselben aber patentrechtlich nicht als Vorveröffentlichung gilt. Die anderen Grünstein'schen Acetaldehydpatente sind Zusatzpatente zu der oben zitierten Hauptanmeldung, welche letztere durch das Arbeiten unterhalb 50° gekennzeichnet ist. In

dieser Weise wird aber wohl von keiner Seite technisch gearbeitet, da das Verfahren diskontinuierlich ist und außer mehreren anderen Nachteilen besonders auch den besitzt, daß es wegen der Materialschwierigkeit praktisch unmöglich ist, die große bei dem Prozesse frei werdende Wärmemenge durch Kühlung abzuführen. Es ist uns nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, diese technische Schwierigkeit zu überwinden, und wir haben den Kern des Verfahrens zum Gegenstand folgender Patentanmeldung gemacht:

Consortium C. 22 203 vom 27./7. 1912 (ausgelegt am 27./2. 1913):

Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen durch Einleiten in Lösungen von Quecksilbersalzen, dadurch gekennzeichnet, daß dauernd ein Überschuß von Acetylen durch den Reaktionsapparat und einen Apparat zur Kondensation oder Absorption des im Acetylen enthaltenen Acetaldehyds geleitet und das vom Aldehyd befreite Acetylen in den Reaktionsapparat zurückgeführt wird.

Darauf hat Grünstein die folgenden Ansprüche angemeldet:

Grünstein G. 41 765 vom 18./5. 1914 (Priorität Schweden 19./5. 1913 und 26./8. 1913):

1. Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd und seinen Polymerisationsprodukten durch Behandeln von Quecksilbersalzlösungen mit Acetylen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionstemperatur unterhalb der Kochtemperatur hält und außer dem in Reaktion tretenden Acetylen dauernd einen Überschuß von Acetylen durch die Reaktionsflüssigkeit leitet.
2. Abänderung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen in dem Überschuß durch ein Gemisch von Acetylen und anderen Gasen ersetzt. Die Übereinstimmung dieser beiden Anmeldungen springt in die Augen.

Durch dieses Verfahren ist die Aldehydsynthese erst praktisch ausführbar geworden. Die Beschwerdeabteilung des deutschen Patentamtes hat sich, wie wir in unserem Eingeklagt Angew. Chem. 31, I, 220 [1918] bereits hervorgehoben hatten, auf den Standpunkt gestellt, daß dieses Verfahren durch die Veröffentlichung von Erdmann und Köthner (Z. anorg. Chem. 1898, 56) vorweggenommen sei und hat uns und natürlich erst recht Herrn Dipl.-Ing. Grünstein unter Verwerfung auch der von dem letzteren vorgebrachten Gründe das Patent versagt. In dieser Veröffentlichung wird nämlich mitgeteilt, daß beim Durchleiten von Acetylen durch eine heiße schwefelsaure Quecksilbersalzlösung Spuren von Aldehyd nachweisbar werden. Ein wie weiter Schritt aber in Wirklichkeit von dieser Veröffentlichung bis zur Durchführung eines technischen Verfahrens lag, beweist am besten der Umstand, daß erst 9 Jahre nach Erscheinen dieser Publikation das Wunderlich'sche Patent angemeldet worden ist, dem überdies noch die Bedeutung des Acetylenüberschusses unbekannt war, und daß erst nach weiteren 9 Jahren von uns die erste Fabrik in Betrieb genommen werden konnte.

Herr Dipl.-Ing. Grünstein hat sich, wie er unter 2. und 3. ausführt, dem Patentamt gegenüber auf den Standpunkt gestellt, daß die Anwendung des Acetylenüberschusses bereits in seinen Patenten Nr. 267 260 vom 10./3. 1910 (das die Verdrängung der vom ersten Stadium des Prozesses an in der Apparatur vorhandenen Luft zum Gegenstande hat) enthalten sei, und daß ihm daher eine Priorität uns gegenüber zukomme. Der Wert dieses Argumentes erhellt am besten aus der Tatsache, daß die Beschwerdeabteilung auf dasselbe in ihrem Beschluß über die Versagung der Grünstein'schen Anmeldung G. 41 765 überhaupt nicht eingegangen ist. Die für die vorliegende Frage gänzlich belanglosen Erteilungsakten des Patenten 267 260 sind uns übrigens erst im November 1917 zugänglich gemacht worden, was wir mit Rücksicht auf die Ausführungen des Herrn Dipl.-Ing. Grünstein unter 3. hervorheben möchten.

Die Bemerkung, daß „Erfindungen im Auslande leicht umgangen werden können“, berührt bei Herrn Grünstein eigentümlich, da derselbe auch in Schweden vergeblich versucht hat, auf die Arbeitsweise G. 41 765 ein Patent zu erhalten, wogegen uns dort das entsprechende Verfahren geschützt wurde.

Wir halten hiermit unsererseits den Streitfall für genügend geklärt.

Consortium für elektrochemische Industrie
G. m. b. H., München.

[Zu A. 88.]