

Der amerikanische Patentraub.

Von Dr. PAUL GALEWSKY, Dresden.

(Eingeg. 4.7. 1921.)

In dem jetzt herübergekommenen Maihefte des Journal of Industrial & Engineering Chemistry ist in dem Berichte über das Rochester Meeting der American Chemical Society eine sehr interessante Zusammenstellung über die Chemical Foundation Inc. enthalten. Bekanntlich ist die genannte Firma von dem berühmten M. Francis P. Garvan, dem früheren Treuhänder für das deutsche beschlagnahmte Gut, gegründet und ist in Delaware beheimatet. Das Kapital beträgt 500 000 Dollars, von welchem 400 000 Dollars Vorzugsaktien und 100 000 Dollars gewöhnliche Aktien sind, und zwar ist eine Beschränkung in den Statuten, daß keine der beiden Arten Aktien mehr als 6% Dividende erhält. Die direkten und sonstigen Vorstandsmitglieder üben ihre Ämter zunächst ohne Entgelt ehrenhalber aus. Dieser Firma hat der eben genannte Treuhänder für 250 000 Dollars alle beschlagnahmten deutschen Farbstoff- und chemischen Patente mit Ausnahme derer, die mit Bayer & Co. Ltd. zusammenhängen, die vor der Übernahme durch ihn bereits verkauft war, überlassen. Diese gesamten geraubten Patente, insgesamt mehr als 4500 Stück, umfassen, außer der Farbindustrie, alle nur denkbaren Gebiete, sowohl der Metallindustrie, der Düngstoffindustrie, der Stickstoffgewinnung, der Härtung der Öle und alle möglichen anderen Klassen. Sie sollen dazu benützt werden, die amerikanische Industrie in den Stand zu setzen, den Wettbewerb mit den deutschen Fabriken aufzunehmen, und zwar sollen nur solche Fabriken berücksichtigt werden, die unbedingt rein amerikanischen Ursprungs sind, und als absolut zuverlässig gelten. Was das heißt, weiß man zur Genüge, wenn man die amerikanischen Verhältnisse kennt und das dort geübte Protektionssystem. Sie werden natürlich nicht in der eben geschilderten Weise vergeben werden, sondern nur an die, die mit dieser Firma zusammenhängen oder an solche, die es sich genügend Geld kosten lassen. Diese Patente sollen ferner dazu benutzt werden, um jegliche Einfuhr von Produkten, die damit in Verbindung stehen, zu verhindern, und zwar dürfte wohl die hauptsächlichste Anwendung dieser Zwangsmaßregel in der Farbindustrie stattfinden. Außerdem hat der oben genannte Treuhänder dieser Firma auch die beschlagnahmten deutschen Fabrikmarken überlassen, und so werden wir bald die Freude

erleben, recht schlechte amerikanische Produkte unter den bekannten deutschen Fabrikmarken und unter deutscher Flagge segeln zu sehen. Zwar ist gesagt worden, daß diese deutschen Marken nur dann vergeben werden sollen, wenn die Waren, für die sie bestimmt sind, zum mindesten gleich gut oder besser sind, als die einzuführenden deutschen. Aber das sind ja nur leere Worte, die nur dazu bestimmt sind, Nicht-eingeweihten Sand in die Augen zu streuen.

Ferner hat die genannte Firma auch noch die sämtlichen deutschen Verlagsrechte, die ebenfalls beschlagnahmt sind, erworben, in erster Linie sollen billige Ausgaben größerer wissenschaftlicher Werke hergestellt werden.

Schließlich wird mitgeteilt, daß nach Befriedigung der Aktionäre in der anfangs angegebenen Weise die anderen Reingewinne dazu verwendet werden sollen, um chemische und verwandte Wissenschaft zum Nutzen und Frommen der amerikanischen Industrie zu fördern. Neue Patente sollen genommen werden und alles getan werden, um möglichst gründlich die deutsche Industrie in Grund und Boden zu treten. Wie weit diese Pläne Erfolg haben werden, wird die Zukunft lehren. Allzugroße Furcht werden wir wohl vor diesem, auf unlauterer Grundlage gegründeten Unternehmen nicht zu haben brauchen.

[A. 155.]

Über den Abbau des Scopolins.

Von Prof. Dr. K. HESS, Berlin-Dahlem.

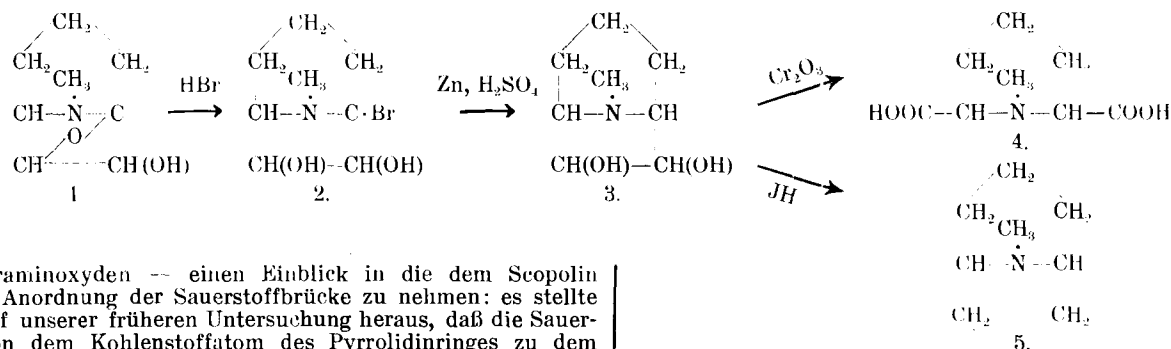
(Vortrag, gehalten in der Chemischen Gesellschaft Karlsruhe, am 23. Mai 1921.)

(Eingeg. 23.6. 1921.)

Die Abbaureaktionen des Scopolins, die zu seiner strukturellen Erkenntnis geführt haben, sind:

1. die Reduktion zu Hydroscolin¹⁾ (3) und Tropan²⁾ (5),
2. die Oxydation des Hydroscolins zur Scopolinsäure³⁾ (4) und
3. der Hofmannsche Abbau durch erschöpfende Methylierung⁴⁾.

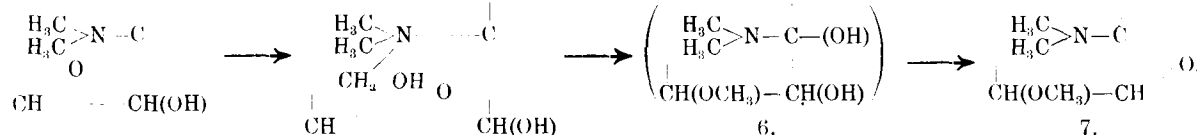
Der Hofmannsche Abbau, der im Vakuum durchgeführt werden muß, konnte bisher in allen seinen Teilen noch nicht befriedigend geklärt werden. Unter anderem entstanden mehrere Reaktionsprodukte, die sich nur schwierig ganz voneinander trennen ließen. Immerhin war es möglich gewesen, durch die wiederholte Anwendung der erschöpfenden Methylierung — Destillation der quaternären Ammoniumbasen und Reduktion der erhaltenen ungesättigten Basen zu den ge-



sättigten Hydraminooxyden — einen Einblick in die dem Scopolin eigentümliche Anordnung der Sauerstoffbrücke zu nehmen: es stellte sich im Verlauf unserer früheren Untersuchung heraus, daß die Sauerstoffbrücke von dem Kohlenstoffatom des Pyrrolidinringes zu dem gegenüberliegenden, die Stickstoffbrücke tragenden Kohlenstoffatom, herübergreift.

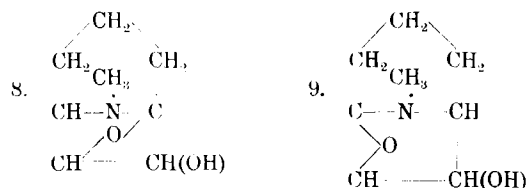
Diese Erkenntnis war durch die eigenartige Reaktion gewonnen worden, die bei der Destillation der quaternären Ammoniumbase des Desmethylscopolins eingetreten war. Eine Elimination des Stickstoffs

in Form von Trimethylamin war nämlich überraschenderweise dabei nicht erfolgt, sondern die Sauerstoffbrücke war unter Anlagerung von Methylalkohol und nachfolgender Wasserabspaltung aufgerichtet worden, so daß eine O-Alkylierung eingetreten war. Der Vorgang spielte sich wahrscheinlich in folgender Weise ab:



Wir haben wegen dieser Wechselwirkung von Aminogruppe zur O-Brücke angenommen, daß die O-Brücke an das Kohlenstoffatom herübergreift, an dem auch die Stickstoffbrücke haftet.

Ferner haben wir wegen der bei der angegebenen Reaktion noch stattfindenden Anhydrierung (Übergang 6 → 7) für die O-Brücke im Scopolin das Kohlenstoffatom wählen müssen, das sich in Nachbarschaft zur Oxygruppe befindet und dadurch die Auswahl der Formulierungen 8 und 9 zugunsten der Formel 8 treffen müssen:



Wir haben nun seit längerer Zeit diese Arbeiten weitergeführt, woran sich Herr Dipl.-Ing. E. Wahl weitgehend beteiligt hat, und haben mit Hilfe von uns reichlich zur Verfügung stehendem Material, das wir teils der unermüdlichen Unterstützung der Firma Merck, teils der freundlichen Vermittlung von Herrn Dr. Elger in Fa. Chem. Werke Grenzach verdanken, die früheren Reaktionen weiterhin durchgearbeitet und erweitert.

Früher hatten wir beobachtet, daß neben der Sprengung der N-Brücke bei der Destillation von Scopolin-Ammonium-Hydroxyd gleich-

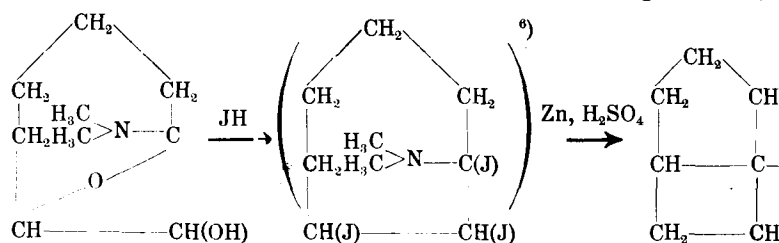
¹⁾ Ernst Schmidt, Ar. 243, 572 [1905]; K. Heß u. A. Suchier, B. 48, 2061 [1915].

²⁾ K. Heß, B. 51, 1008 [1918].

³⁾ Ernst Schmidt, Ar. 247, 79 [1909]; Heß u. Suchier, l. c.; Schmidt, B. 49, 164 [1916], Ar. 253, 497, 604 [1915]; Heß, B. 49, 2337 [1916].

⁴⁾ K. Heß, B. 52, 1947 [1919].

duktionsprodukte, die wir zur Entjodung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelten. Wir erhielten so in guter Ausbeute sauerstofffreie Reduktionsprodukte von der Zusammensetzung $C_9H_{17}N$ (Sdp. 165–166° norm. Druck). Das Reaktionsprodukt aus kristallisierten und öligen Isomeren ist identisch, wie das prächtig kristallisierte Pikrat (Schm. 157–158°) zu erkennen gab. Es war auffallend, daß das sauerstofffreie Amin zwei Wasserstoffatome weniger enthält,



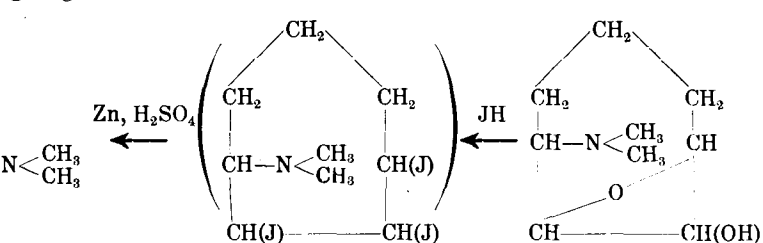
Durch die angegebenen Versuche ist die von uns gegebene Scopolinkonstitution weiterhin gestützt. Der direkte Beweis durch Abbau in der angegebenen Weise zum Suberonabkömmling ist aber noch nicht verwirklicht. Die experimentellen Grundlagen, zu diesem Ziel zu gelangen, sind jetzt gegeben, und wir hoffen, bald über dieses Ziel berichten zu können.

Anmerkung: Während der Drucklegung dieser Arbeit ist eine Abhandlung von I. Gadamer und F. Hammer erschienen⁷⁾, in der gegen meine Ergebnisse des Hofmannschen Abbaues des Scopolins Stellung genommen wird. Sind auch die Schlußfolgerungen von Gadamer und Hammer zum Teil durch die vorstehenden Ergebnisse überholt, so möchte ich doch kurz auf die erhobenen Einwände der Herren Autoren eingehen.

1. Herr Gadamer meint, daß die Spannung der Sauerstoffbrücke in meiner Scopolinformel so groß ist, daß die Brücke leichtesten aufgespalten werden müßte, die Aufspaltung durch Bromwasserstoffsäure erfolge aber nur mit schlechter Ausbeute. Wir haben gefunden⁸⁾, daß die Ausbeute quantitativ ist, so daß diese Begründung widerlegt ist. Trotzdem glaube ich, wir wissen zu wenig über den Zusammenhang von Spannungszuständen und Reaktionsgeschwindigkeiten, als daß man eine diesbezügliche Erörterung für Konstitutionsfragen schon heranziehen könnte.

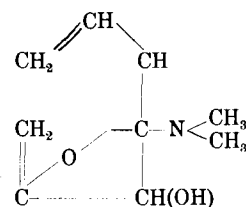
2. Im gleichen Zusammenhang weist Herr Gadamer darauf hin, daß Pseudodesmethylscopolin gegen Bromwasserstoff widerstandsfähiger

als im normalen Reduktionsverlauf zu erwarten war. Die Verbindung enthielt nun keine Doppelbindung, sie war gesättigt. Die Reduktion, und zwar vermutlich die Entjodung durch Zink und Schwefelsäure, ist also unter Ringschlußbildung vor sich gegangen. Es hat sich ein bicyclisches Ringsystem gebildet, dessen Konstitution aus der Tatsache, daß es aus beiden Isomeren entsteht, mit einer gewissen Sicherheit gefolgert werden darf:



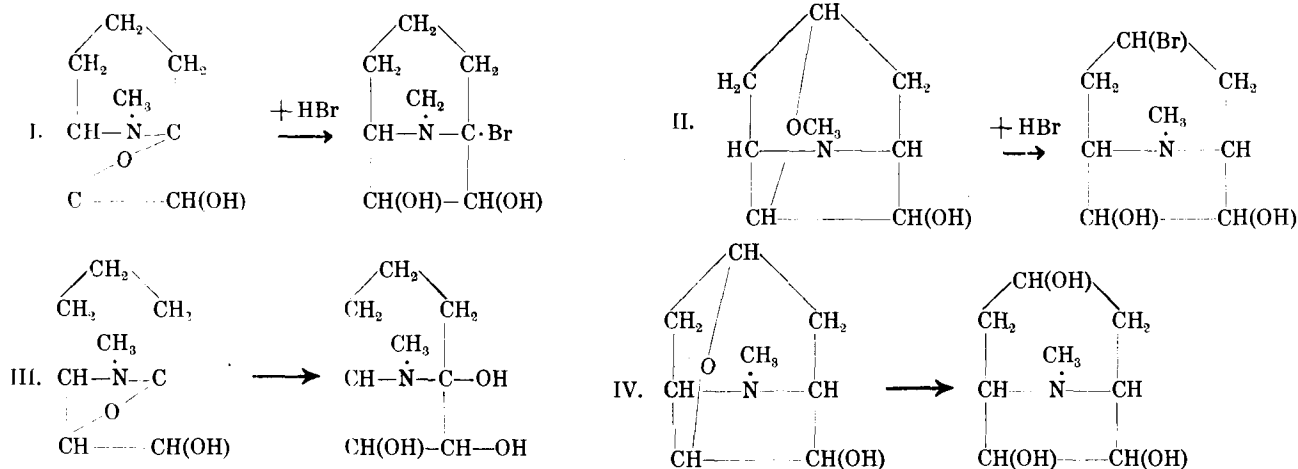
ist als Scopolin. Mir selber war dies bereits aufgefallen, wie ich S. 1950 meiner Abhandlung IV.⁹⁾ über Scopolin hervorgehoben habe. Auch hier ist zu erwidern, daß die Reaktionsfähigkeit nach der Entspannung durch Öffnung des Scopolinsiebenrings eine ganz andere sein kann, als im Gebilde mit zwei Brücken. Also auch hier läßt sich nichts voraussagen, und wir müssen die Experimente sprechen lassen.

3. Die erörterten stereochemischen Beanstandungen von Herrn Gadamer sind mir unverständlich. Eine Verbindung vom Typus:



kann selbstverständlich in zwei diastereomeren Formen (α - und β -Reihe) vorkommen. Es setzt dies voraus, daß bei der Ringsprengung Umlagerung an Kohlenstoff Atom 7 stattgefunden hat¹⁰⁾.

4. Als entscheidenden Versuch gegen meine Formulierung führt Herr Gadamer die Wirkungsweise von Bromwasserstoffsäure auf I-Scopolin an:

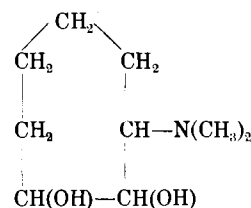


Für meine Anschauung (I.) spräche die Bildung von optisch-aktivem Hydroscopolinbromid, für die Anschauung von Herrn Gadamer (II.) über das Scopolin spräche die Bildung von inaktivem Hydroscopolinbromid. Ich greife vorweg und komme auf die Bildung des Hydroxyhydroscopolins zu sprechen:

Für meine Scopolinformulierung (III.) wäre auch hier optisch-aktives Material zu erwarten, für die Gadamersche Anschauung (IV.) inaktives Material. Welches ist das Ergebnis? Bei der ersten Reaktion bildet sich entgegen meiner Formulierung inaktives Material, im zweiten Falle bildet sich entgegen der Gadamerschen Formulierung aktives Material. Ich meine, man muß den Schluß ziehen, daß auf optischem Wege so eine Entscheidung nicht herbeigeführt werden kann. Herr Gadamer interpretiert indessen: der erstere Fall ist ein Beweis gegen die Heßsche Formel, beim zweiten Fall ist Waldensche Umkehr eingetreten.

5. Zum Schluß wiederholt Herr Gadamer den von mir durchgeführten Hofmannschen Abbau im Vakuum an der isolierten

l-drehenden Komponente des Scopolins, bestätigt meine Ergebnisse und deutet den Vorgang im Sinne seiner Scopolinformulierung. Ich möchte hier im einzelnen nicht näher darauf eingehen, um so weniger als unsere oben mitgeteilten Versuche bewiesen haben, daß in den Produkten des Hofmannschen Abbaues entgegen der Annahme Gadamers die Äthylenoxydbrücke noch vorhanden ist. Ich glaube auch einwandfrei dargetan zu haben, daß Verbindungen vom Typus



den Hofmannschen Abbau in normaler Weise geben und daß damit auch der Erklärung von Herrn Gadamer für die von uns aufgefundene Alkylierung beim wiederholten Hofmannschen Abbau der Boden entzogen ist.

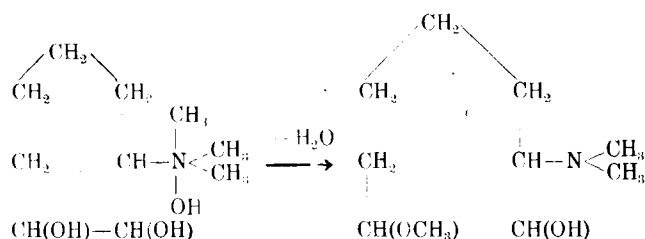
⁶⁾ Dieses hypothetische Zwischenprodukt sieht eine Halogenbindung am stickstofftragenden Kohlenstoffatom vor, wie sie von uns für das Hydroscopolinbromid gegeben worden ist.

⁷⁾ Ar. 259 110 [1921].

⁸⁾ Vgl. Heß, B. 51, 1011 [1918].

⁹⁾ B. 52, 1947 [1919].

¹⁰⁾ S. Heß, Zeitschr. Elektr. 26, 235, Anmerkung [1920].



Man müßte übrigens beim Hofmannschen Abbau von Hydraminen auch sonst O-Alkyläthern begegnen.

Es ließe sich noch einiges mehr gegen die Ausführungen der Herren Autoren sagen. Wir kommen erst an anderer Stelle bei der Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse darauf zu sprechen. Ich schließe hier vorläufig die Erwiderung ab. Sie zeigt, daß die Gadamerischen Einwände durch kein neues Experiment gestützt werden können. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, Herrn Kollegen I. Gadamer zu bitten, mir die Bearbeitung des Scopolins, wenigstens bezüglich des Hofmannschen Abbaues und der sich im Rahmen unserer Versuche ergebenden Gesichtspunkte, weiter zu überlassen. [A. 141.]

Arsendoppelröhren.

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Instituts für Infektionskrankheiten „Robert Koch“ in Berlin.)

Von GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 6./7. 1921.)

Für den zuverlässigen Nachweis sehr kleiner Arsenmengen hat sich trotz mehrerer anderer Versuche das alte Verfahren von Marsh-Liebig in einer die Fehlerquellen möglichst ausschaltenden Form immer wieder bewährt. Vor mehreren Jahren habe ich meine in der Beziehung angestellten Versuche in dieser Zeitschrift¹⁾ ausführlich beschrieben. Der durch die Art des Nachweises bedingte Verbrauch von Glühröhren, die für empfindliche Proben aus besonderem Glase und mit besonderer Sorgfalt angefertigt werden müssen, war bei den früheren Glaspreisen wenig bedenklich. Der Preis dieser Röhren, der etwa 25 oder 30 Pf. betrug, ist aber neuerdings der allgemeinen Umwertung entsprechend auf mehr als das Zehnfache gestiegen, so daß er sich bei größeren Versuchsreihen recht unangenehm bemerkbar machen kann.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sein sollte, mit einer einzigen Röhre, die bisher für zwei Versuche geeignet war, vielleicht noch mehr Proben auszuführen. Hat sich der Arsenspiegel sehr schnell abgeschieden, so daß nur recht kurzes Glühen notwendig war, so wird man, nach Vertreiben des Spiegels durch gelindes Erwärmen, die Röhre an derselben Stelle auch ein zweites Mal erhitzen können. Das wird aber nur in Ausnahmefällen möglich sein, da meistens ein längeres Erhitzen auf die Dauer von ein bis zwei Stunden notwendig ist und die Röhre dann ein nochmaliges Glühen an derselben Stelle nicht verträgt. Wollte man die Leistungsfähigkeit der Röhren dadurch erhöhen, daß man sie an mehr als zwei Stellen auszieht, so würde dadurch die Zerbrechlichkeit zu groß und der gewünschte Erfolg wieder hinfällig werden. Nun kann man aber auf andere Weise zum Ziele kommen,

indem man durch nur geringe Änderung der Gestalt der Glühröhre diese für vier Einzelversuche brauchbar macht.

Diese wegen ihrer doppelten Leistungsfähigkeit als Arsendoppelröhren bezeichneten, aus bestem böhmischen Hartglase hergestellten Röhren haben die Gestalt und Abmessungen, wie sie in beistehender Abbildung angegeben sind. Auf das etwas verjüngte Anfangsteil A (außen 5 mm, innen 3 mm) von 5 cm Länge folgt eine gleich lange Strecke ursprünglicher Rohrweite B (außen 8 mm, innen 5 mm), dann die erste Verengung C (außen 2 mm, innen 1,2 mm) von ebenfalls 5 cm Länge; darauf eine 7 cm lange Strecke D von ursprünglicher Rohrweite, der sich die zweite Verengung E von wiederum 5 cm Länge anschließt. Es folgen nochmals eine Strecke ursprünglicher Rohrweite von 5 cm Länge F und eine gleich lange, etwas verjüngte Strecke G, die dann in die Verengung H von ebenfalls 5 cm Länge ausläuft. Die Gesamtlänge der Röhre beträgt somit etwa 42 cm; die früheren Röhren waren ungefähr ebenso lang. Mit Rücksicht auf eine bequemere und sicherere Verpackung bleibt das verengte Rohrende H gerade gerichtet. Will man bei länger fortgesetzten Glühversuchen das Rohrende nach unten richten, um das Eindringen von Luft zu erschweren, so ist das durch Umbiegen nach Erweichen mit einer kleinen Flamme leicht auszuführen.

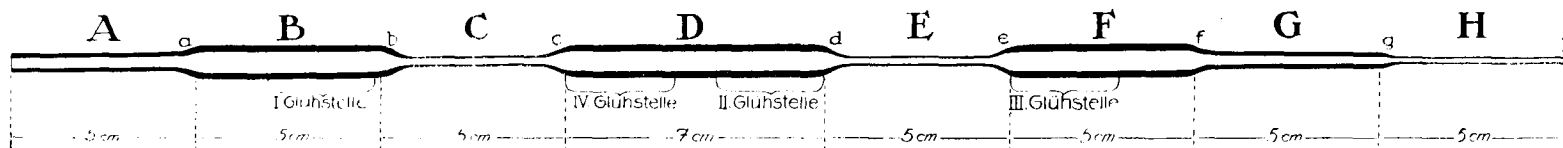
Die Doppelröhre wird nun zunächst in der gleichen Weise benutzt wie die bisher gebrauchten Röhren, indem man das Ende von A mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens in das Calciumchloridrohr des Marshschen Apparates einsetzt, F in eine Klammer einspannt, die Spitze bei h abbricht und dann, wenn durch Wasserstoff alle Luft aus dem Gefäßinnern vertrieben ist, zuerst B dicht vor der Verengung bei b, für den zweiten Versuch D dicht vor der Verengung bei d glüht.

Nach Beendigung der beiden Versuche wird die Röhre aus dem Calciumchloridrohr herausgenommen, mit einer Feile oder einem Glasmesser bei g geritzt, H abgebrochen und die Bruchstelle bei g durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme rund geschmolzen. Andererseits wird A an der Stelle bei a in der Gebläseflamme bis zum Erweichen gegläht und außerhalb der Flamme zu einer Verengung ausgezogen, wie es H war, und das (zum Anfassen beim Ausziehen) benutzte Ende von A abgeschmolzen. Auf diese Weise hat man die Röhre für zwei neue Versuche in umgekehrter Richtung brauchbar gemacht. Das Ende von G wird mit Gummistopfen im Calciumchloridrohr befestigt. Dann führt man den dritten und den vierten Versuch durch Glühen von F dicht vor e und von D dicht vor c aus.

Beim Nachweis sehr kleiner Arsenmengen werden sich die Arsenspiegel, je zwei in C und in E, gegenseitig nicht stören. Sollten bei den ersten beiden Versuchen Arsenspiegel von etwas größerer Ausdehnung entstanden sein, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme wieder verflüchtigen und so die Verengungen C und E in ihren ganzen Längen für die neuen Arsenspiegel frei machen.

Diese Arsendoppelröhren habe ich in meinem Laboratorium seit mehreren Monaten bereits im Gebrauch; sie haben sich aufs beste bewährt. Da der Preis derselbe ist wie derjenige der bisher üblichen Röhren, so spart man auf diese Weise für die gleiche Anzahl Versuche die Hälfte der Unkosten.

Die Röhren werden in zuverlässiger Ausführung (wie auch die übrigen zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig erforderlichen Glasgeräte) von der Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 55, geliefert. [A. 159.]



Arsendoppelröhre (1/2 der wirklichen Größe).

Chlormagnesium im Kesselspeisewasser.

Von H. OST.

(Eingeg. 8./7. 1921.)

Es ist bekannt, daß eine eindampfende Lösung von Chlormagnesium, wenn sie die Konzentration von 40–50%, etwa $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechend, erreicht hat, über 106° Salzsäure abzuspalten beginnt; aber nicht jeder Fachchemiker weiß, daß eine verdünnte Lösung auch bei 183° (10 at) dies nicht tut. Noch immer wird eine Schädigung von Dampfkesseln durch salzreiche Abwässer von Kaliwerken der aus ihrem Chlormagnesium angeblich entwickelten Salzsäure zur Last gelegt, obgleich viele wissenschaftliche Versuche und praktische Erfahrungen dieser Annahme widersprechen¹⁾; und kürzlich schreibt Blumenthal²⁾: „Eine sehr stark korrodierend wirkende Verbindung ist das in manchen Wässern vorkommende Magnesiumchlorid, welches sich unter dem

Einfluß der hohen Kesseltemperatur in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure zersetzt, nach der Formel: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgClOH} + \text{HCl}$; die sich hierbei bildende Salzsäure wirkt direkt lösend auf Eisen.“ Dieser Satz veranlaßt mich, auf meine Versuche vom Jahre 1902 hinzuweisen, welche diese Frage eingehend geprüft und beantwortet haben³⁾. Ich sehe hier ab von der Beförderung der Rostbildung bei Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure durch die meisten Salze, welche NaCl , KCl , CaCl_2 u. a. mit dem Chlormagnesium teilen, und gebe nur die wichtigsten Versuche mit sauerstoff- und kohlenstofffreien Speisewässern im Auszug wieder.

1. In einem sorgfältig gereinigten Krupp'schen Flußeisenkessel von 2,6 l Inhalt entwickelte destilliertes Wasser schon bei 100° Wasserstoff, mehr bei 183° (10 at), und die Kesselwand bedeckte sich mit einem dünnen Überzug von schwarzem Eisenoxydul, natürlich ohne daß Eisen gelöst wurde. 2. Bedeutend mehr Wasserstoff entwickelte sich, wenn 5prozentige Lösungen von KCl , NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 oder MgSO_4 , bei 10 at Druck (183°) binnen 2 h auf 10% Gehalt eingedampft wurden; es entwichen bis 155 cm Wasserstoff, und ent-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905), 416.

²⁾ Vogel, Die Abwässer der Kaliindustrie, Gebr. Bornträger, 1913, S. 250–352.

³⁾ Blumenthal, diese Zeitschrift 1921, I, 190.

³⁾ Ost, Chemikerzeitung 1902, 819, 845; 1903, 87.