

# Bericht über die Fortschritte der Chemie der synthetischen Süßstoffe in den Jahren 1918–1921.

Dr.-Ing. WALTER HERZOG, Wien.

Aus dem wissenschaftlichen Labor. der „Vereinigten Chemischen Fabriken“, Wien XXI.

(Eingeg. 23./I. 1922.)

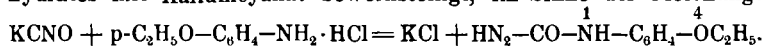
Die Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse haben es mit sich gebracht, daß den synthetischen Süßstoffen wieder erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt wurde, was auch aus der großen Zahl neuer Arbeiten auf diesem Gebiete in der wissenschaftlichen und Patentliteratur hervorgeht.

Wiewohl eine umfassende Darstellung der neuen Ergebnisse dieses Spezialgebietes im letzten Jahrzehnt nicht vorliegt, wurde die folgende Zusammenfassung doch nur auf die Zeit von Anfang 1918 bis zur Gegenwart beschränkt, da in dem zu Beginn dieses Intervalles erschienenen Büchlein von O. Beyer<sup>1)</sup> ein Teil der neueren Forschungsergebnisse behandelt erscheint, wenn auch die Beyersche Zusammenstellung naturgemäß wegen des geringen Umfanges des zitierten Werkchens und dessen bescheidenen Zielen nur recht unzureichend sein konnte. Was das Dulcin betrifft, so liegt seit kurzem eine kleine, wohlgeordnete Broschüre von L. Heß<sup>2)</sup> vor, die den Fortschritten auf dem Gebiete dieses Süßstoffes bis in die allerletzte Zeit gerecht wird. Über die anderen, in der Konstitution von diesen beiden Süßstoffen abweichenden, süß schmeckenden Verbindungen der letzten Jahre wurde zusammenfassend überhaupt noch nicht referiert.

## I. Süßstoffsynthesen.

### 1. Dulcin.

In dem „Verfahren zur Darstellung von p-Phenetolcarbamid“ von Riedel<sup>3)</sup> wird die Darstellung von Dulcin vereinfacht und verbilligt. Das hinsichtlich der Ausbeute günstigste, in der Technik wohl vorwiegend angewandte Verfahren ist noch immer das von Berlinerblau<sup>4)</sup>, das die glatte Umsetzung des p-Phenetidinchlorhydrates mit Kaliumcyanat bewerkstelligt, im Sinne der Gleichung:



Wegen der mühsamen und daher kostspieligen Reindarstellung der cyansauren Alkalien erhöht sich jedoch der Preis des Dulcins nicht unerheblich. Nach diesem verbesserten Verfahren von Riedel wird nun eine alkalische Lösung der Alkalicyanide durch Einleiten von Chlor zu den entsprechenden Cyanaten oxydiert, und diese Lösung sogleich mit p-Phenetidinchlorhydrat umgesetzt, wobei in sehr guter Ausbeute Dulcin entsteht, ohne daß eine Nebenreaktion infolge Einwirkung des kräftig oxydierend wirkenden Hypochlorites auf das Phenetidin beobachtet werden konnte. Damit in ursächlichem Zusammenhang steht das „Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Cyanaten“<sup>5)</sup> derselben Firma, dadurch gekennzeichnet, daß in die alkalische Lösung von Cyaniden bei starker Konzentration Chlor eingeleitet oder Brom eingetragen wird, und das „Verfahren zur Herstellung von Alkalicyanaten“ der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler<sup>6a)</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalicyanide bei 30–40° mit Natriumsuperoxyd behandelt werden.

In dem „Verfahren zur Herstellung von Äthern des p-Oxyphenylcarbamids“ von Riedel wird das Dulcin so synthetisiert, daß man den Harnstoff des p-Amidophenols:  $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  nach den üblichen Alkylierungsverfahren etwa in alkoholischer Natronlauge mit Äthylchlorhydrin auf 100° erhitzt.

Die Darstellung eines Oxydulcins (p-Oxyphenetolcarbamid):  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , wird in dem Verfahren zur Darstellung eines Arylharnstoffes<sup>7)</sup> von Riedel<sup>7)</sup> beschrieben.

Es wird durch Einwirkung von Äthylchlorhydrin auf p-Nitrophenol zunächst der p-Nitrophenoxyäthyläther aufgebaut, dieser zum entsprechenden Amin reduziert, und dessen Chlorhydrat mit Kaliumcyanat umgesetzt. Aber diese, bei 159–160° schmelzende Verbindung schmeckt nur im ersten Augenblick deutlich süß, und zwar schwächer

als Dulcin, worauf sich ein markant bitterer Geschmack geltend macht. Die Verbindung dürfte daher möglicherweise nur medizinische Bedeutung haben.

Das gleiche Thema, nur in bedeutend erweitertem Umfang, wird in einer aus dem Riedelschen Laboratorium herrührenden Arbeit von F. Boedecker und R. Rosenbusch<sup>8)</sup>: „Über die Süßkraft von Derivaten des p-Oxyphenylharnstoffes“ abgehandelt. Es wird darin zugestanden, daß die Hoffnung, durch Einführung von Hydroxylgruppen in die Alkyle der Oxyphenylharnstoffe Produkte von höherer Süßkraft als das Dulcin zu erhalten, sich nicht erfüllt habe. Außer dem oben beschriebenen, hier auf dem einfacheren Weg über den Oxyphenylharnstoff mit Natriummethylat und Äthylchlorhydrin hergestellten Oxydulcin<sup>9)</sup> wird noch das Dioxypropyloxyphenylcarbamid:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , F. 156–157° beschrieben, das durch Behandlung von p-Oxyphenylharnstoff mit Natriummethylat und dann mit Glycerin- $\alpha$ -Monochlorhydrin in Methylalkohol und Erhitzen der etwas konzentrierten Lösung auf 100–110° erhalten wurde. Doch fehlt diesem Produkte der süße Geschmack überhaupt, es schmeckt vielmehr schwach herb. Andererseits wurde in der Arbeit von H. Thoms und K. Nettesheim: „Untersuchungen über die Geschmacksveränderungen des Süßstoffes Dulcin infolge chemischer Eingriffe“<sup>10)</sup> der Versuch unternommen, durch Substitution des Dulcins im Benzolkern zu möglicherweise süßen Abkömmlingen desselben zu gelangen. Aber alle, meist auf dem Wege über die substituierten Phenetidine synthetisierten Nitro-, Amino-Sulfo- und Halogenderivate des Dulcins entbehren des süßen Geschmackes. Es wurden beschrieben: Das 3-Nitrophenetolcarbamid aus Nitrophenetidin durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  und dann von Ammoniak, das 2-Nitrophenetolcarbamid in analoger Weise aus 2-Nitrophenetidin, das 3-Nitroso-p-Phenetolcarbamid aus Dulcin und salpetriger Säure, das 3- oder 2-Aminophenetolcarbamid durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen, das 2-Sulfo-p-Phenetolcarbamid aus Dulcin und rauchender Schwefelsäure, das 2-Chlor- oder 2-Brom-p-Phenetolcarbamid aus den entsprechenden halogenierten Phenetidinen u. a. m.

Da das in der Patentliteratur mehrfach erwähnte p-Anisolecarbamid:  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$  sowohl hinsichtlich seiner Darstellung als seiner Eigenschaften nur mangelhaft beschrieben erschien, haben Boedecker und Rosenbusch<sup>10a)</sup> diese Verbindung durch Methylierung von p-Oxyphenylcarbamid in verdünnt alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat nochmals synthetisiert und hierbei das p-Anisolecarbamid als einen bei 166° schmelzenden, kristallisierten Körper erhalten, der zwar noch süß schmeckt aber in bezug auf Süßkraft hinter dem Dulcin außerordentlich stark zurücksteht.

### 2. Saccharin und Derivate.

Der Société Chimique des Usines du Rhône, anc. Gilliard, Monnet u. Cartier<sup>11)</sup> wurde ein „Verfahren zur Herstellung von Saccharin“ geschützt, das die Oxydation des o-Toluolsulfonamids, nicht wie üblich in alkalischer Lösung, sondern mit einer Chrom-Schwefelsäuremischung beschreibt, die mindestens 40% Schwefelsäure enthält. Das Verfahren bietet jedoch gegenüber der alkalischen Oxydation keinerlei Vorteile; es liefert vielmehr bei wesentlich schlechterer Ausbeute ein weniger reines Saccharin.

Derselbe Weg wird auch in dem Verfahren von Jules Bebie, St. Louis<sup>12)</sup> eingeschlagen, das die Oxydation des o-Toluolsulfamids mit einer Chrom-Schwefelsäure von mindestens 50 Gewichtsprozenten Schwefelsäure und einer Reaktionstemperatur, nicht höher als 75° beschreibt. Auf dieses an die Monsanto Chemical Works in St. Louis übertragene Verfahren wurde noch ein weiterer Anspruch<sup>13)</sup> erwirkt, der die eventuelle Anwendung von Verdünnungsmitteln, z. B. Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff, zur Hintanhaltung von störenden Einflüssen der Schwefelsäure auf das Saccharin vorsieht. Auch auf dem Saccharingebiete sind, vornehmlich in der wissenschaftlichen Literatur, ununterbrochen Bestrebungen zu verzeichnen, durch Derivierung des Saccharins zu neuen und wertvollen Süßstoffen zu gelangen, freilich bisher nicht mit dem erhofften Erfolg, da die vorgenommenen Eingriffe in das Saccharinmolekül meist zum völligen Verlust von dessen Süßstoffcharakter führten.

So wurde von Kurt Kelcher<sup>14)</sup> das  $\alpha$ -Naphthoesäuresulfonid (I) auf folgendem Wege erhalten:

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30, 251–258.

<sup>9)</sup> Siehe D.R.P. 339101.

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30, 227–250.

<sup>10a)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30, 251 [1920].

<sup>11)</sup> E. P. 153320 (Anmeldung 7018/20); D.R.P. 339920 u. Zus.-P. 347140.

<sup>12)</sup> V. St. P. 1366349, 1921.

<sup>13)</sup> Schweiz. P. 88907 Kl. 36o.

<sup>14)</sup> Ann. 414, 244–249.

<sup>1)</sup> Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin, Verlag Rascher, Zürich 1918.

<sup>2)</sup> Über den Süßstoff Dulcin, seine Herstellung und Eigenschaften, Verlag Springer, Berlin 1921.

<sup>3)</sup> D.R.P. 313965 Kl. 12c.

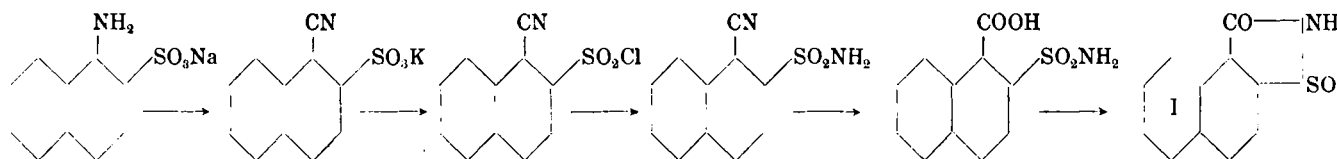
<sup>4)</sup> J. pr. Ch. (2) 30, 103.

<sup>5)</sup> Deutsche Anmeldung 47021 Kl. 12; D.R.P. 314629.

<sup>6a)</sup> F. P. 517792.

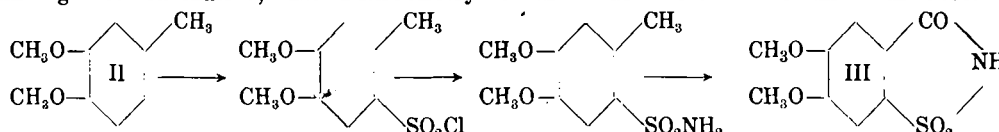
<sup>6)</sup> D.R.P. 335877 Kl. 12c (bzw. Anmeldungen R. 49352 u. R. 47287).

<sup>7)</sup> D.R.P. 323298 Kl. 12; siehe auch D.R.P. 339101 Kl. 12c.



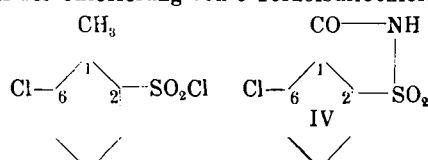
Diese bei 244° schmelzende Verbindung schmeckt aber bitter. Auch einige Derivate derselben, so das Natriumsalz und die N-Methylverbindung wurden beschrieben.

Ein anderer Abkömmling des Saccharins, das Dimethoxy-



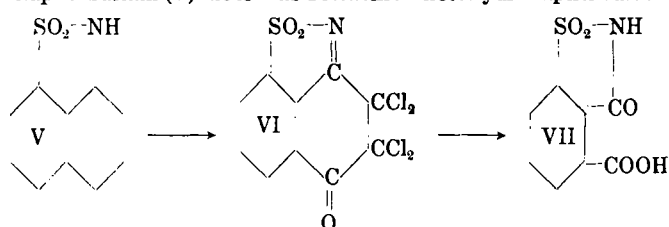
Das Veratrumsulfimid erweicht über 275° und ist bei 290° völlig geschmolzen, die Verbindung schmeckt aber im Gegensatz zum Benzoesäuresulfimid schwach sauer und bitter.

In einer Abhandlung von William Davies: „Die einander verstärkende Wirkung des Chloratoms und der Methyl- und Sulfonylgruppe auf die Substitution im Benzolkern“<sup>15)</sup> wurden einige Abkömmlinge des o- und p-Toluolsulfochlorids (Chlor-Nitrosulfosäure Derivate) beschrieben, darunter auch das 6-Chlor-o-Toluolsulfochlorid, bei der Chlorierung von o-Toluolsulfochlorid in Gegenwart



von 1% Antimontrichlorid neben anderen isomeren Chloriden entstehend; diese Verbindung geht auf dem bekannten Wege über das Amid in das 6-Chlorsaccharin (IV, 6-Chlor-o-Benzoesulfimid) über, einen bei 210–212° schmelzenden, kristallisierten Körper, der aber nur halb so süß ist wie das Saccharin und daneben noch einen etwas herben Geschmack besitzt.

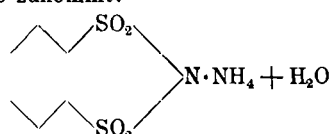
Ferner beschreibt Th. Zinke<sup>17)</sup> in einer „Untersuchung über Naphthsultame (III. Mitteilung)“ betitelten Untersuchung, ausgehend vom Naphthsultam (V) über das Tetrachlor-ketohydronaphthsultam (VI)



durch Behandeln des letzteren mit verdünnten Alkalien unter Abspaltung von Trichloräthylen, die Darstellung der Saccharincarbonensäure (Phthalsäuresulfimid, VII), eine Verbindung vom Schmelzpunkt 275–276°, der offenbar, da keinerlei Erwähnung getan wird, der Charakter eines Süßstoffes überhaupt nicht zuzukommen scheint. Über die Reduktion des Benzoylsulfimids mit Natrium und Amylalkohol berichtet F. Gianformaggio<sup>18)</sup>. Hierbei geht das Saccharin unter Schwefeldioxydentwicklung in Hexahydrobenzoesäure über. (Schmelzpunkt 232–233°).

### 3. Süßstoffe mit vom Saccharin und Dulcin abweichender Konstitution.

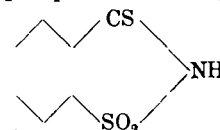
In einer Arbeit von Holleman: „Untersuchungen über künstliche Süßstoffe“ und „Über das angebliche o-Benzoldisulfamid“<sup>19)</sup> wird der Nachweis geführt, daß dem aus o-Benzoldisulfosäure über das Chlorid erhaltenen Amid entgegen der Annahme von Armstrong und Napper<sup>20)</sup> die Struktur eines Ammoniumsalzes des Thiosaccharins zukommt:



Diese Verbindung schmeckt noch in einer Verdünnung 1:1000 ausgesprochen süß, allerdings mit bitterem Nachgeschmack. An Süßkraft wird sie sowohl vom Saccharin als auch vom Dulcin übertroffen. Auch einige andere Salze des Thiosaccharins werden beschrieben (Na, Ca-Salz). Das daraus gewonnene freie Thiosaccharin — der Name

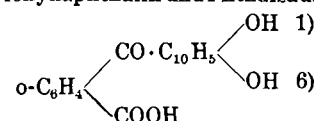
saccharin (Veratrumsulfimid) wurde von Janet Forrest McGillivray und Robert Robinson<sup>21)</sup> dargestellt. Die Autoren gehen vom Homoveratrol (II) aus und gelangen auf dem normalen Wege über das o-Sulfochlorid und o-Amid zum substituierten Saccharin (III):

scheint übrigens mit Rücksicht auf die von Anna Mannesier<sup>22)</sup> aus Saccharin und Phosphorpentosulfid dargestellte Verbindung:



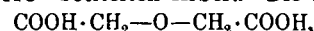
der logischerweise diese Bezeichnung zukommt, nicht glücklich gewählt — bildet hygroskopische, bei 186° erweichende, bei 192° schmelzende Kristalle und weist einen gleichzeitig süßen und sauren Geschmack mit bitterem Nachgeschmack auf.

Der Ges. f. Chem. Industrie in Basel wurde ein „Verfahren zur Darstellung von 1,6-Dioxynaphthoyl-o-benzoesäure und deren Salzen“<sup>23)</sup> geschützt, gekennzeichnet durch die Kondensation von 1,6-Dioxynaphthalin und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borsäure:

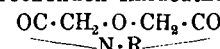


Die freie Säure bildet, aus Eisessig umkristallisiert, Kristalle vom Schmelzpunkt 226–227°, die sich in Alkalien mit gelb-grüner Farbe lösen. Sowohl die Säure wie ihre Salze besitzen süßen Geschmack, im Gegensatz zur 1,5-Verbindung, welche geschmacklos ist.

Eine sehr interessante neue Gruppe von Süßstoffen beschreibt Max Sido<sup>24)</sup> in einer „Cyclische Imidoäther der Diglykolsäure als Süßstoffe“ betitelten Arbeit. Die Diglykolsäure:



bildet nämlich mit Aminen saure Monoalkyl- oder Aryldiglykolate von der Zusammensetzung: COOH·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·COOH·NH<sub>2</sub>·R. (R = Alkyl oder Aryl.) Diese gehen durch Schmelzen im Vakuum unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Imidoäther:



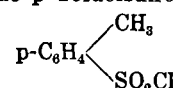
über, die durch Destillation im Vakuum rein erhalten werden können. Von diesen Äthern sind die Alkylverbindungen süßschmeckend, mit dem Maximum der Süßkraft in der Propylverbindung; die Isoalkyl-derivate, z. B. der Isobutylimidoäther, schmecken rein bitter. Die Aryl-imide sind geschmacklos.

Eine praktische Verwertung dieser n-Alkylimidoäther als Süßstoffe erscheint aber aus dem Grunde als ausgeschlossen, da die Verbindungen durch Wasser unter Ringaufspaltung zerlegt werden und hierbei ihren Süßstoffcharakter naturgemäß verlieren.

Bei dieser Gruppe von Süßstoffen ist im Gegensatz zum Saccharin, bei dem durch Besetzung des sauren Imidwasserstoffs durch Alkyle oder Aryle der Süßstoffcharakter vollkommen verlorengeht, die sehr bemerkenswerte Beobachtung zu verzeichnen, daß diese Verbindungen erst durch Eintritt von Alkylen ihre dulcigen Eigenschaften erhalten; das nichtsubstituierte Diglykolimid ist nämlich durchaus geschmacklos.

### II. Nebenprodukteverwertung.

Für die Nebenprodukte der Saccharinfabrikation, vornehmlich das in großen Mengen abfallende p-Toluolsulfochlorid:



wurde seit Beginn dieser Industrie eine nutzbringende Verwertung gesucht; so wurde, um nur einige wenige Beispiele aufzuzeigen, in früheren Jahren schon, in einem Verfahren von Heyden-Radebeul<sup>24)</sup> durch längeres Erhitzen dieser Verbindung mit entwässerten, fettsauren Salzen und darauffolgende Destillation unter etwas vermindertem Druck

<sup>15)</sup> Journ. Chem. Soc. London 111, 952–958.

<sup>16)</sup> Journ. Chem. Soc. London 119, 853–875, 876–887.

<sup>17)</sup> Ann. 416, 65–85.

<sup>18)</sup> Gazz. Chim. ital. 50, I, 327–340.

<sup>19)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 40, 446–450.

<sup>20)</sup> Proc. Chem. Soc. 16, 160.

<sup>21)</sup> Gazz. chim. ital. 44, I, 703 [1914].

<sup>22)</sup> D.R.P. 311213 Kl. 12 q.

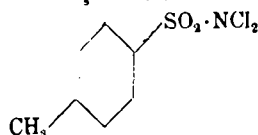
<sup>23)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31, 118–129.

<sup>24)</sup> D.R.P. 103052 Kl. 12 o.

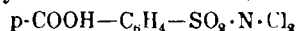
die Darstellung von Säurechloriden oder Anhydriden geschützt, während in einer anderen Patentschrift<sup>25)</sup> die Spaltung des p-Toluolsulfochlorids mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart von Kohle und Schwefelsäure zur Rückgewinnung des Toluols bewerkstelligt wird.

Daß aber alle diese Verfahren praktisch durchaus nicht befriedigt haben, geht aus dem nie erlahmten Bestreben der Industrie hervor, für dieses lästige Nebenprodukt eine entsprechende Verwendung zu finden. Auf solche Bemühungen ist wohl das „Verfahren zur Herstellung eines Insektenleimes“ der B. A. S. F.<sup>26)</sup> zurückzuführen, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfosäurechloride mit Gemischen isomerer aromatischer Amine zu zähflüssigen, wasser- und wetterbeständigen Produkten kondensiert. In der Patentschrift wird speziell die Kondensation von p-Toluolsulfochlorid mit Retourxyliniden (nach Entfernung von m- und p-Xyliniden) in wässrig-alkalischer Lösung bei 60–70° zum N-p-Toluolsulfoxylylid beschrieben.

Ferner werden von den Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Leverkusen<sup>27)</sup> Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen mit wertvollen fungiziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben, bestehend aus halogenisierten Säureamiden oder Imiden für sich allein oder im Gemisch mit nicht alkalischen Verdünnungsmitteln, wie Bolus alba, Kieselgur, Talkum, osmotischer Kieselsäure usw. Unter diesen Verbindungen wird auch das p-Toluolsulfochloramid:



angeführt. Dieser Körper (nebst Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung) kommt auch als Desinfektionsmittel unter dem Namen „Dichloramin T“ in den Handel. Freilich haben Verbindungen dieses Typus keine große Haltbarkeit, so daß deren Verwendbarkeit relativ enge Grenzen gezogen sind. In einer „Dichloramin T und gechlortes Eucalyptol (1:2)“ betitelten Abhandlung beschreiben nun Robert B. Krauß und Edward Crede<sup>28)</sup> eine bequeme Methode zu dessen Herstellung und auch von gechlortem Eucalyptol (D 1:2), das leicht 20% Chloramin zu lösen in der Lage ist. Diese Lösungen sind dann gut einen Monat haltbar. Die relative Unbeständigkeit der gechlorten p-Toluolsulfonamide veranlaßt M. Claß<sup>29)</sup> in seinem „Verfahren zur Herstellung von Chlorylsulfamiden“, die Sulfamide aromatischer Carbonsäuren in die entsprechenden Dichloride überzuführen. Es wird in dieser Patentschrift die Überführung der bei der Saccharinfabrikation abfallenden p-Sulfaminobenzoesäure durch Behandlung mit Alkalihypochlorit in die Dichlorylsulfaminobenzoesäure:



(Schmelzpunkt 203°) beschrieben. Diese Verbindung soll weitaus haltbarer sein als das oben angeführte „Dichloramin T“.

Der Gedanke, die abfallende p-Toluolsulfosäure oder deren Salze durch Chlorierung in der Seitenkette, in dem Benzyl- oder Benzalchlorid analoge, reaktionsfähige Produkte überzuführen liegt dem „Verfahren zur Herstellung von Salzen in der Seitenkette halogenierter p-Toluolsulfosäuren“ der Ges. f. chem. Industrie in Basel<sup>30)</sup> zugrunde. Es wird darin unter anderem die Darstellung des vermutlich als Ausgangsmaterial für Farbstoffe dienenden p-Benzylchloridsulfosäuren Natrium:  $p\text{-Cl}\cdot CH_2-C_6H_4-SO_3Na$  beschrieben.

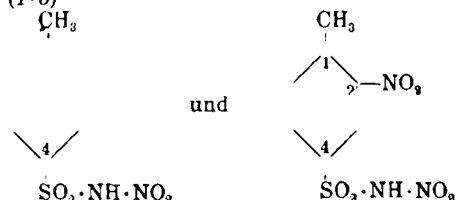
Eine weitere Verwertung des p-Toluolsulfochlorids sieht das „Verfahren zur Herstellung von Derivaten der löslichen, harzartigen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden“ von H. Bucherer<sup>31)</sup> vor, welcher beispielsweise das Kondensationsprodukt aus Rohkresol und Formaldehyd in alkalischer Lösung mit p-Toluolsulfochlorid zum p-Toluolsulfosäureester des Kondensationsproduktes beschreibt. Es sollen hierdurch Harze erhalten werden, welche sich weniger leicht verfärben, da infolge der Esterbildung der auxochrome Charakter der freien Hydroxylgruppen wesentlich abgeschwächt erscheint.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht ein Verfahren von Meilach Melamid, Freiburg i. Br.<sup>32)</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht harzigen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden in der ersten Phase, also im einfachsten Fall, der o-Oxybenzylalkohol in alkoholischer Lösung beispielsweise mit p-Toluolsulfochlorid, in harzartige Körper von Estercharakter übergeführt werden.

Die Patentschrift beschreibt unter anderem die Kondensation des aus Rohkresol und 40%iger Formaldehydlösung erhaltenen Kresolalkoholes in natronalkalischer Lösung mit p-Toluolsulfochlorid zu einem harten, spröden, hellgelben, licht- und luftbeständigen Harz.

Einige Nitroderivate des p-Toluolsulfonamids beschreibt Bruce Reid Mathews<sup>33)</sup>, so das p-Toluolsulfonitramid (I) aus p-Toluolsulfonamid und Salpetersäure (1:42) in Gegenwart von Schwefel-

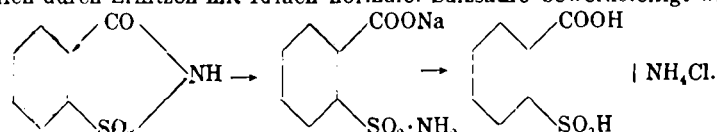
säure bei 0° und das 2-Nitrotoluol-4-sulfonitramid (II) aus demselben Ausgangsmaterial in ähnlicher Weise mit einer stärkeren Salpetersäure (1:5)



Auch werden einige Salze dieser Verbindungen angeführt.

### III. Analytisches.

Auf diesem Gebiete ist die neue Saccharinbestimmungsmethode von H. Droop, Richmond und C. A. Hill<sup>34)</sup> besonders zu beachten, welche die Gehaltsbestimmung des Saccharins in ungefähr dem dritten Teil der Zeit auszuführen gestattet, wie die Methode des Deutschen Reichsgesundheitsamtes. Im Gegensatz zu letzterem Verfahren, das mit verdünnter Schwefelsäure arbeitet, wird das Saccharin nach der englischen Methode zunächst durch Kochen mit 7,5 n-Natronlauge zum Natriumsalz der o-Sulfaminobenzoesäure verseift, dessen endgültige Spaltung zur o-Sulfobenzoesäure und Ammonchlorid schließlich durch Erhitzen mit 10fach normaler Salzsäure bewerkstelligt wird.



Die Methode hat sich nach eingehender Prüfung durch den Referierenden als durchaus zuverlässig erwiesen. Eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Methoden zur analytischen Bestimmung des Saccharins veröffentlicht O. Beyer<sup>35)</sup>.

An gleicher Stelle<sup>36)</sup> gibt Beyer der Vermutung Ausdruck, daß die beobachtete Abnahme der Löslichkeit gelagerter Saccharin-tabletten, sowie deren Kohlensäureverlust auf eine chemische Reaktion zwischen den beiden Komponenten (Saccharin und Natriumbicarbonat) schon während des Tabletlierens oder des Lagerens unter Bildung von Saccharinnatrium zurückzuführen sei.

Gelegentlich der Nachprüfung einiger von Beyer in seiner eingangs erwähnten Schrift beschriebenen Methode haben Herzog und Kreidl<sup>37)</sup> den Nachweis geführt, daß die von Beyer empfohlene Methode der quantitativen Trennung von o- und p-Toluolsulfamid mit heißer 10%iger Schwefelsäure, schon in den Voraussetzungen unzutreffend, aus der Literatur zu streichen sei. Es wäre außerordentlich wünschenswert, wenn die analytische Scheidung der beiden Isomeren endlich gelingen würde. Eine weitere, von Beyer beschriebene angeblich quantitative Trennungsmethode von Saccharin- und p-Sulfaminobenzoesäure mit Ammoniak und Essigsäure ist in einer kleinen Arbeit von Kreidl und Herzog<sup>38)</sup> gleichfalls als ungeeignet erwiesen worden.

Eine „Prüfung einiger Verfahren zur Untersuchung der Reinheit von Saccharin“ betitelte Arbeit von Phyllis Violet McKie<sup>39)</sup> wäre ordnungshalber noch anzuführen.

In gleicher Richtung bewegt sich eine zusammenfassende Besprechung der „Untersuchung des Süßstoffes in der Praxis“ von W. Olszewski<sup>40)</sup>. Ein im Gegensatz zur amtlichen Methode weit- aus genaueres Verfahren zum Nachweis von Saccharin im Wein wurde in der weinchemischen Versuchsstation in Geisenheim von C. v. d. Heide und W. Lohmann<sup>41)</sup> ausgearbeitet. Dasselbe sieht auch den Ersatz der teuren Ätherausschüttlung des Weines durch ein sparsameres Extraktionsverfahren vor.

Die Trennung von Saccharin und Benzoesäure beschreibt Schowalter<sup>42)</sup> durch Behandlung des ätherischen Verdunstungsrückstandes beider Verbindungen mit Tetrachlorkohlensäure, in welchem Benzoesäure sehr erheblich, Saccharin und dessen Natriumsalz außerordentlich wenig löslich sind, Maßnahmen zur Verhinderung der Ausscheidung von Saccharin und Dulcin in künstlichen Sirupen W. Scholvién<sup>43)</sup>, die Bestimmung von Saccharin im Harn G. S. Jamieson<sup>44)</sup> und die Erkennung und Bestimmung von Saccharin und Benzoesäure in Genußmitteln auf Grund der oben zitierten Arbeit von Schowalter, J. Grobfield<sup>45)</sup>.

Eine qualitative Reaktion auf Dulcin wurde von Thoms und Nettesheim<sup>46)</sup> gefunden, darauf beruhend, daß schon Spuren Dulcin

<sup>25)</sup> D. R. P. 35211.

<sup>26)</sup> D. R. P. 334576.

<sup>27)</sup> D. R. P. 339587 u. 339588.

<sup>28)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 39, 220/22. Siehe auch Bougault, Giorn. Farm. Chim. 67, 35–38.

<sup>29)</sup> D. Anmeldung 27769, Kl. 12.

<sup>30)</sup> D. R. P. 312959.

<sup>31)</sup> Fr. P. 520319.

<sup>32)</sup> P. 137291 (Zusatz P. 137292, 137293, 143185 u. 143187).

<sup>33)</sup> Journ. Physical. Chem. 24, 108/119.

<sup>34)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. Bd. 37, 246/49 [1918].

<sup>35)</sup> Chem. Zeitung 43, 537 [1919].

<sup>36)</sup> Chem. Zeitung 43, 751 [1919].

<sup>37)</sup> Chem. Zeitung 1921, S. 231.

<sup>38)</sup> Österr. Chemikerzeitung 1921, v. 15. XI.

<sup>39)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 40, 151/52.

<sup>40)</sup> Pharmazeutische Zentralhalle 61, 583/85.

<sup>41)</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 41, 230–36.

<sup>42)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 38, 185–194.

<sup>43)</sup> Ztschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 25, 691–92.

<sup>44)</sup> Journ. Biol. Chem. 41, 3–8.

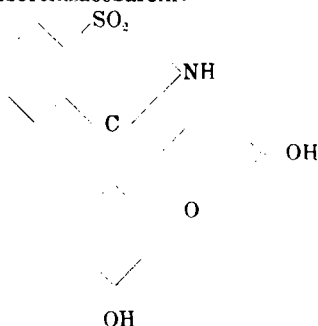
<sup>45)</sup> Ztschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 26, 143–144.

<sup>46)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30, 227–50.

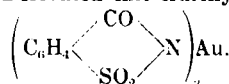
(auf einem Glasstabe haftend), den Dämpfen von Salpetersäure ausgesetzt, unter Bildung des 3-Nitroderivates (siehe Fußnote 10) sich intensiv orangerot färben.

#### IV. Medizinisches.

In dem „Verfahren zur Herstellung von Quecksilberderivaten von Phthaleinen und analogen Verbindungen, wie Succineinen und Sacchareinen“ der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co., Magdeburg<sup>47)</sup>, wird die Herstellung von Mercurisalzen dieser Verbindungen beschrieben, durch Umsetzung von deren neutralen Natriumsalzen mit einem Überschuß von Mercurichlorid in der Siedehitze. Unter anderem wird auch die Darstellung eines mercurierten Produktes aus Resorcinsaccharein:

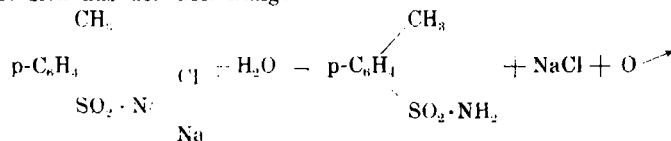


beschrieben. Die neuen Verbindungen sollen offenbar als Antiluetika Verwendung finden. Über eine salzartige Verbindung von Saccharin und Hexamethylentetramin berichtet D. v. Os<sup>48)</sup>. Die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen, haben ein „Verfahren zur Herstellung von Metallverbindungen der Sulfonide“<sup>49)</sup> angemeldet, welches vornehmlich die Darstellung der Auriverbindungen durch Umsetzung der Alkaliverbindungen von Saccharin oder dessen Derivaten mit Aurihydroxyd vorsieht:



Später wird das Verfahren vereinfacht durch Umsetzung der Alkalisalze des Benzoesäuresulfonids direkt mit Aurihaloiden. Die neuen Verbindungen sollen offenbar in der Therapie der Tuberkulose Verwendung finden.

In einem Artikel von Dobbertin: „Über Chloramin Heyden als physiologisches Antiseptikum“<sup>50)</sup> wird über Erfahrungen mit diesem Desinfektionsmittel, welches das Natriumsalz eines in der Amidgruppe einfach chlorierten p-Toluolsulfonamids vorstellt, berichtet. Dieses Präparat enthält 12,6% Chlor in leicht abspaltbarer Form; seine Wirkungsweise — es wird in 1/10–1/20% ige Lösungen angewendet — ergibt sich aus der Gleichung:



Die Desinfektionskraft soll der des Sublimats gleichen und die des Lysoles, der Carbolsäure und des Hypochlorites bei weitem übertreffen. Von guter Haltbarkeit, soll es auch die Epidermisierung fördern.

In ähnlichem Sinne günstig über Chloramin Heyden als Desinfektionsmittel äußern sich Klimmer und Berger<sup>51)</sup>.

Über die bakteriologische Prüfung dieses Präparates berichtet H. Dold<sup>52)</sup>. Die bakteriologische Wirkung gegenüber Staphylokokken, Streptokokken, Gonokokken soll ganz beträchtlich sein und schon 1/4–1/30% ige Lösungen sollen zur Händedesinfektion ausreichen.

Über die Wirkung des Saccharins auf den menschlichen Organismus ist namentlich in den Kriegsjahren viel debattiert worden. Neuerdings berichtet Stephen H. Blodgett<sup>53)</sup> über den jahrelang fortgesetzten Genuß von Saccharin, selbst in Mengen von 0,3–0,4 g täglich, ohne daß sich ein anderer Nachteil, als höchstens bitterer und metallischer Nachgeschmack einstellte.

Den gegenteiligen Standpunkt vertritt M. Heitler<sup>54)</sup> in seiner Arbeit: „Zucker und Saccharin, Bemerkungen über die Entstehung von Herzerweiterung“. Darin wird behauptet, daß Saccharin im Gegensatz zu Zucker die Herztätigkeit erheblich herabsetzt, schädlich auf das Herz wirke und demgemäß als Versüßungsmittel nicht empfohlen werden kann.

An gleicher Stelle<sup>55)</sup> berichtet derselbe Autor über seine gelungenen Versuche, die depressive Wirkung des Saccharins auf die

Herztätigkeit in eine erregende umzuwandeln, durch gelinde Erwärmung, Reiben oder mäßige faradische Ströme.

„Über den Einfluß des Saccharins auf die Blutkatalasen“ berichtet endlich F. C. Becht<sup>56)</sup>. Nach dessen Beobachtungen soll nämlich durch den Genuß des Saccharins der Katalasegehalt des Blutes bei etwa 80% der Diabetiker um 20% erhöht werden.

#### V. Physiologisches.

Völlig neuartig, das Gebiet der Physiologie des Geschmacks (der Süßstoffe) in ähnlicher Weise wissenschaftlich durchdringend, wie W. Ostwald die Physiologie des Farbensehens und -Erkennens in seiner „Farbenlehre“ in wissenschaftliche Bahnen gelenkt hat, sind die Arbeiten von Th. Paul<sup>57)</sup> aus der Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

Es werden zunächst als Fundamentalbegriffe zwei Maßeinheiten geschaffen: 1. der Süßungsgrad (S. G.); 2. die Süßungseinheit (S. E.).

Unter ersterem versteht Paul jene Zahl, die angibt, wieviel Gramm Zucker (Saccharose) in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so süß schmeckt wie eine solche von 1 g Süßstoff im gleichen Volumen Wasser, wobei voraussetzungsgemäß die konstante Süßkraft der Saccharose gleich eins gesetzt wird.

Die Bestimmung desselben erfolgt auf physiologischem Wege durch eine große Anzahl von Versuchen mit etwa 20–30 Versuchspersonen<sup>58)</sup>. Der Süßungsgrad ist eine Funktion der Konzentration und nimmt mit steigender Konzentration der Süßstoffe (Saccharin und Dulcin) ab.

So schwankt der Süßungsgrad von Saccharin je nach der Konzentration zwischen 200–700, von Dulcin zwischen 70–350. Er ist also, entgegen der bisherigen Annahme, nicht durch ein konstantes Zahlenverhältnis gegen Saccharose darstellbar.

Ferner hat Paul die für die Praxis wertvolle Beobachtung gemacht, daß sich der Süßungsgrad des Saccharins durch Zusatz des wesentlich weniger süß schmeckenden Dulcins unverhältnismäßig stark erhöhen läßt. So konnte durch Anwendung geeigneter Mischungsverhältnisse, sogenannter „Süßstoffpaarlinge“ eine Gesamtersparnis an Süßstoff bis zu 33% erzielt werden. Die bemerkenswerte Tatsache findet eben in dem Umstand ihre Erklärung, daß der Süßungsgrad bei den geringen Konzentrationen, die hier in Frage kommen, weitaus höher ist und sich überdies die Süßungsgrade der beiden Komponenten addieren. Außerdem soll der süße Geschmack der Lösungen, die Saccharin und Dulcin enthalten, wesentlich angenehmer sein, als der einer gleichsüßen Saccharinlösung. Mit Recht weist Paul darauf hin, daß die Kenntnis dieser Tatsachen während des Krieges eine viel rationellere Verwendung der Süßstoffe gewährleistet hätte.

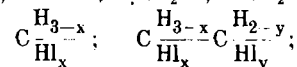
Der zweite Grundbegriff, die Süßungseinheit, ist dem Süßungsgrade reziprok und wird aus praktischen Gründen auf 1 kg Zucker bezogen. Man versteht darunter jene Zahl, die anzeigt, wieviel Gramm eines Süßstoffes in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst werden müssen, damit die Lösung gerade so süß schmeckt, wie die Lösung von 1 kg Zucker im gleichen Volumen Wasser. Die Süßungseinheit von Saccharin und Dulcin nimmt mit steigender Konzentration der Lösungen (soweit sich dieselbe in den üblichen Grenzen bewegt) zu.

So reichhaltig und mannigfaltig also die neuen Forschungsergebnisse auf dem Süßstoffgebiete, wie aus dieser keineswegs auf die Vollständigkeit Anspruch erhebenden Darstellung hervorgeht, auch immerhin sein mögen: die Hauptfährte durch dieses Gebiet bleibt doch noch immer von dichten Nebeln verhangen, die den Blick ins Weite verwehren.

Ist es doch bisher kaum gelungen, die Zusammenhänge aufzuheben, die zwischen dem Süßstoffcharakter einer Verbindung und deren Konstitution bestehen.

Die Bestrebungen, die auf dieses Ziel hinsteuern, finden ihren prägnantesten Ausdruck wohl in der Arbeit von Ernst Oertly und Rollin G. Myers<sup>59)</sup>: „Eine neue Theorie der Beziehungen der Konstitution zu dem Geschmack (vorläufige Mitteilung). Die einfachen Beziehungen der Konstitution der aliphatischen Verbindungen zu ihrem süßen Geschmack.“ Es werden darin in weitgehender Analogie mit der Farbenchemie zwei verschiedene Gruppen aufgestellt, der „Glucophor“ und das „Auxogluc“, deren vereinigt Auftreten in einer chemischen Verbindung dieser erst süßen Geschmack verleiht.

An glucophoren Gruppen werden aufgezählt:  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} -$ ;  $-\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} -$  (H);  $\text{COOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 -$ ;  $-\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 -$ :



an auxoglucen Gruppen die Atome oder Radikale: H;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  der gesättigten Kohlenwasserstoffe ( $n=1-3$ ), z. B.:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 -$ ;

<sup>47)</sup> D. R. P. 308 335.

<sup>48)</sup> Pharm. Weekblad 57, 1406–12.

<sup>49)</sup> Dtsch. Anm. f. 44 647 u. f. 44 805.

<sup>50)</sup> Münchener medizinische Wochenschrift 68, 428–31, oder 63, 1602 u. 64, 467–469.

<sup>51)</sup> Dtsch. tierärztliche Wochenschrift 29, 508–10.

<sup>52)</sup> Med. rec. 97, 521–23.

<sup>53)</sup> Wiener Mediz. Wochenschrift 70, 1029–33.

<sup>54)</sup> Ebenda 70, 1781–90.

<sup>55)</sup> Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics. 16, 155–97.

<sup>56)</sup> Chem. Zeitung 44, 767 [1920]; 45, 38, 705 [1921]. Tagung des Vereins deutscher Naturforscher und Ärzte in Naumburg 1920. 26. Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft f. angewandte Chemie in Jena 1921.

<sup>57)</sup> Siehe auch R. Pauli: Zur Methodik der Bestimmung der künstlichen Süßstoffe. Chem. Ztg. 1920, 743 und Psychologisches Praktikum, Jena 1920, Verlag Fischer.

<sup>58)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 855–67.

$C_nH_{2n-1}O$  der einwertigen Alkohole ( $n = 1-2$ ), z. B.:  $-CH_2 \cdot OH$ ;  $C_nH_{2n+1}O_n$  der mehrwertigen Alkohole ( $n = 2-5$ ), z. B.:  $CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot OH-$ .

Auch die Konfiguration der Verbindungen ist von Einfluß auf deren Geschmack; so sind die racemischen  $\alpha$ -Aminosäuren durchweg süß, nicht aber alle optisch aktiven  $\alpha$ -Aminosäuren. Des weiteren sind auch vorhandene Säureradikale meist geschmackbestimmend.

Als Beweise für die Richtigkeit der aufgestellten Theorie werden unter anderem folgende Beispiele aufgezeigt: Das süße Serin:  $CH_2OH \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ , welches die glucophore Gruppe  $COOH \cdot CH \cdot NH_2-$ , sowie das Auxogluc  $CH_2OH-$  enthält und das Iso-Serin dagegen:  $CH_2NH_2 \cdot CHO \cdot COOH$ , das geschmacklos ist, die  $\alpha$ -Aminobuttersäure:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$  mit dem Glucophor:  $COOH \cdot CH \cdot NH_2-$  und dem Auxogluc  $CH_3 \cdot CH_2-$ , die süß ist, während die Asparadinsäure  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$  sauer schmeckt, weil die Wirkung derselben glucophoren Gruppe durch ein weiteres Säureradikal ( $COOH$ ) offenbar vernichtet wird.

Die Vereinigung zweier Glucophore bedingt gleichfalls süßen Geschmack, da jedenfalls die zweite glucophore Gruppe als Auxogluc wirkt.

Für aromatische Verbindungen soll diese Theorie erst ausgebaut werden.

Wenn die vorliegende Arbeit ihre Untersuchungen vorerst auch bloß auf ein relativ begrenztes Gebiet der organischen Chemie beschränkt, so bedeutet sie doch immerhin den Durchbruch der ersten Schranken und es ist zu hoffen, daß es endlich gelingen werde, in diese bisher nur angedeuteten Beziehungen durch exakte Formulierung der „dulcigenen Gruppen“ Klarheit zu bringen, worauf dann erst eine systematische und möglicherweise fruchtbringende Bearbeitung dieses spröden Gebietes wird einsetzen können. [A. 28.]

## Über den Stand des Unterrichts in der chemischen Technologie an den deutschen Universitäten<sup>1)</sup>.

Von HANS KESSELER, Köln.

(Eingeg. 17./2. 1922.)

Indem wir die chemische Technologie als die Lehre von der Anwendung der Chemie in Industrie und Gewerbe auffassen, geben wir ihr die Aufgabe, den Studenten mit dem Verlauf der chemischen Reaktionen im Großbetrieb vertraut zu machen und ihm zu zeigen, wie manche Reaktionen im Großbetrieb ganz anders verlaufen als im kleinen, im Laboratorium; sie hat ferner zu zeigen und die Gründe zu ermitteln, wie Verfahren, die rein chemisch genommen, vollkommen sind, die alle Bestandteile der in den Betrieb eingeführten Rohstoffe vollkommen ausnützen (Leblanc-Soda), im Großbetrieb nicht konkurrieren können mit anderen Verfahren (Solvay-Soda), die chemisch nicht so vollkommen arbeiten, bei denen ein Teil der Rohstoffe verlorengeht.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch die Kenntnis der wichtigsten Apparaturen, in denen sich im Großbetrieb die chemischen Prozesse abspielen, und die ökonomischen Gesichtspunkte, die die Grundlage jeglicher Fabrikation bilden.

Da 95% aller Chemie Studierenden nach Abschluß der Studien in die Technik gehen, ist es nicht nur wünschenswert, sondern auch erforderlich, daß sie schon vor ihrem Eintritt in die Praxis einen Überblick über die mannigfachen Arbeitsverfahren der chemischen Industrie besitzen, so daß es für sie leichter wird, sich daran zu gewöhnen, technisch und ökonomisch zu denken und zu fühlen, daß sie vor allen Dingen nicht zu einseitig in die neue technisch-ökonomische Arbeitsweise eingeführt werden.

In früheren Zeiten konnten technische Prozesse im Anschlusse an die Vorlesung über allgemeine anorganische und organische Chemie besprochen werden, wie sich auch in den älteren Lehrbüchern der Chemie längere Abhandlungen über die angewandte Chemie finden (Regnault-Strecker, Lehrbuch der Chemie; Graham-Otto, Roscoe-Schorlemmer); dagegen verbietet es heutzutage dem Dozenten für allgemeine Chemie die Fülle des Stoffes, auch nur cursorisch auf die Anwendung einzugehen. In den modernen Lehrbüchern haben sich nur noch Fragmente jener Abhandlungen über die Anwendung der Chemie in Industrie und Gewerbe erhalten (siehe Hollemann, Richter-Klinger-Anschütz, K. A. Hofmann, Bernthsen).

Infolgedessen sind eine besondere Vorlesung und eingehendes Studium der chemischen Technologie im modernen chemischen Unterricht an den Universitäten unbedingtes Erfordernis.

Wie und in welchem Umfang soll nun die chemische Technologie an Universitäten gelehrt werden? Ein allgemeiner Lehrplan läßt sich ebenso wie für die reine Chemie nur in Grundsätzen aufstellen:

### 1. Vorlesung über allgemein chemische Technologie, drei bis vier Stunden wöchentlich während zwei Semestern.

In dieser Vorlesung sollen die wichtigsten Rohstoffe, ihr Vorkommen, ihre Produktion und Bewertung, ihre Aufarbeitung, Verarbeitung

<sup>1)</sup> In diesem Aufsatz äußert sich ein erfahrener Hochschullehrer. An anderer Stelle (W. Schrauth, diese Ztschr. 35, 71 [1922]) kam ein Mann zu Wort, der als Wissenschaftler und als Techniker gleich maßgebend ist. Es ist zu hoffen, daß die Frage des technologischen Unterrichtes hierdurch erneut in Fluß kommt und ihre Erledigung findet. A. Binz.

zu Halbstoffen und die Verarbeitung der Halbstoffe zu Fertigfabrikaten besprochen werden. Gleichzeitig sollen die Studierenden mit der Arbeitsweise der wichtigsten Apparaturen bekanntgemacht werden.

Als Anschauungsmaterial dienen Präparate, schematische Wandtafeln und Lichtbilder von Apparaturen.

### 2. Spezialvorlesungen, ein bis zwei Stunden pro Semester.

Soweit das Bedürfnis vorhanden ist, treten zu der allgemeinen Vorlesung noch Spezialvorlesungen aus denjenigen Gebieten, mit denen der Dozent besonders vertraut ist, wie z. B. Brennstoffe, Farbstoffe und Zwischenprodukte, Textilstoffe und Textilveredlung.

### 3. Gewerblicher Rechtsschutz, einstündig.

In dieser Vorlesung soll den Studierenden die Kenntnis der wichtigsten Gesetze und Verordnungen und der Organisation der ausführenden Behörden (Patentamt) übermittelt werden, da sie für den angehenden Chemiker von unbedingter Wichtigkeit ist.

### 4. Übungen.

Die praktischen Übungen im Laboratorium haben naturgemäß zurückzutreten gegenüber den Laboratoriumsübungen in reiner Chemie, da es ein praktisches technologisches Arbeiten nicht gibt; ob ein Chemiker beispielsweise über Acetylcellulose und Kunstharze arbeitet, oder über ein Problem der Strukturchemie, ist gleichgültig, beides ist chemisches Arbeiten, ob die Resultate praktisch verwertbar sind oder nicht. Wohl dürfte es zweckmäßig sein, wenn der angehende Chemiker mehr als bisher auch auf der Universität schon sich etwas mehr mit derartigen Arbeiten beschäftigte, die bis heute noch nicht von der reinen Chemie als voll anerkannt, und die in den modernen Lehrbüchern nur andeutungsweise erwähnt werden, während sie für die Industrie bereits von der allergrößten Bedeutung sind. Es wäre aber ganz verkehrt, hierfür besondere Praktika einzurichten, es genügt ein Zusammenarbeiten des Technologen mit dem Leiter der anorganischen und der organischen Abteilung, so daß diese Arbeiten, zu denen auch ausgewählte Kapitel der technischen Analyse hinzuzurechnen sind, mit in den allgemeinen Laboratoriumslehrplan eingeflochten werden. Eine Ausnahme bilden praktische Übungen in Spezialgebieten mit Spezialmethoden, wie z. B. die Erkennung und Veredlung von Textilmaterialien, für die nach Bedarf besondere Praktika einzurichten sind.

An Stelle der praktischen Übungen im Laboratorium treten in der Technologie seminaristische:

#### a) Technologisches Unterseminar, 1–2stündig, 1 Semester.

Die Teilnehmer an diesem Seminar müssen die Vorlesung über allgemeine chemische Technologie gehört haben; sie erhalten ein Thema aus der Rohstoffkunde zur Bearbeitung, worüber sie in der Seminar-sitzung einen Vortrag zu halten haben. Ihre Aufgabe ist es, sich über das Vorkommen irgendeines Rohstoffes in den verschiedenen Ländern, seine Produktionsverhältnisse nach Mengen und Wert und seine Beschaffenheit vom chemischen und wirtschaftlichen Standpunkt aus genau zu informieren.

#### b) Technologisches Oberseminar, 1–2stündig, 1 Semester.

Nach erfolgreichem Besuche des Unterseminars tritt der Studierende in das Oberseminar ein; er erhält zur Bearbeitung ein Problem, das sich nach Möglichkeit an die Arbeit des Unterseminars anschließen soll. Während er im Unterseminar die Produktionsmöglichkeiten usw. eines Rohstoffes festgestellt hat, soll er im Oberseminar untersuchen, ob sich der betreffende Rohstoff für eine bestimmte Fabrikation eignet. Zu diesem Zweck hat er die bestehenden Verfahren eingehend zu studieren, sie, wenn möglich, kritisch zu vergleichen, bestehende Patente festzustellen und eventuell einen Patententwurf für ein neues Verfahren auszuarbeiten. Die Problemstellung ist natürlich außerordentlich wichtig und für den Dozenten sehr schwierig, aber auch in dieses Gebiet kann sich der Dozent „docendo“ einarbeiten. In dem von mir geleiteten chemisch-technologischen Seminar an der Universität Köln habe ich nach anfänglichen Mißerfolgen, die zum größten Teil auf die zu weite Fassung des Problems zurückzuführen waren, bereits sehr gute Erfolge erzielt.

### 5. Besichtigung nach Bedarf und Möglichkeit.

Im Anschluß an die Vorlesungen und seminaristischen Übungen soll den Studierenden möglichst oft Gelegenheit zum Besuche von Fabriken geboten werden, um ihnen durch Anschauung einen Begriff von der Arbeit im großen zu schaffen. Jede Besichtigung muß eingehend durch Vorträge und Demonstrationen vorbereitet werden, und zweckmäßig schließen sich an die Besichtigungen weitere Erklärungen mit Diskussionen an, damit die gewonnenen Eindrücke vertieft und befestigt werden.

Die Frage: „Chemische Technologie als Examenfach“, die A. Binz in dieser Zeitschrift (35, 5 [1922]) angeschnitten hat, beantwortet sich von selbst, wenn dem Unterricht in der chemischen Technologie ein systematischer Lehrplan, wie ich ihn in den vorausgegangenen Zeilen entworfen habe, zugrunde gelegt wird. Bei einem derartigen Lehrplan muß der Studierende ebensoviel, wenn nicht noch mehr arbeiten, wie für ein anderes Nebenfach, er gewinnt aber durch