

Hier fand sich selbst bei den grössten Dosen (bis 20 g) keine wesentliche Verminderung der Frequenz der Athemzüge. Dagegen konnten sämtliche Versuchspersonen nach der Darreichung von Oxykampher den Athem länger anhalten, als vorher.
Gt.

Pharmaceutische Chemie.

B. H. Paul und A. J. Cownley. Ueber das Basicin.
(Pharm. Journ. 64, 438.)

In der deutschen pharmaceutischen Fachpresse wird ein von Kreidmann durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Chininhydrochlorid (-bromid, -jodid) mit 1 Theil Coffein bereitetes neues Heilmittel, Basicin genannt, welches bei 125° C. schmelzen soll, viel und lebhaft besprochen. Auch die genannten englischen Autoren haben sich mit demselben beschäftigt und beobachtet, dass eine Mischung von Chininhydrochlorid mit Coffein in dem angegebenen Verhältniss bei 175,5° schmilzt, während sie für das Basicin nicht 125°, sondern 174° als Schmelzpunkt fanden (nach dem Trocknen bei 100° schmilzt Chininhydrochlorid bei 153°, Coffein bei 228°). Die Verf. meinen, dass es gar nicht nöthig sei, das Basicin, dessen Leichtlöslichkeit vom Erfinder besonders hervorgehoben wird, durch Zusammenschmelzen darzustellen, denn auch eine

Mischung von 2 Th. Chininsalz mit 1 Th. Coffein löse sich ohne Weiteres im gleichen Gewichte Wasser beim Erwärmen und bleibe nach dem Abkühlen gelöst. — Das analysirte Basicin zeigte die Zusammensetzung ($C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_8H_{10}N_4O_2$) HCl.
D.

F. H. Hoseason. Werthbestimmung der Pepsine.
(Pharm. Journ. 64, 338.)

Die auf dem Vermögen, Eiweiss zu lösen, beruhende Methode, die in den Pharmacopoeen angegeben wird, ist werthlos. Verf. empfiehlt die Bestimmung des Peptonisirungsvermögens unter Verwendung von Syntonin als Grundlage. Gewogene Mengen von Pepsin und Syntonin werden in saurer Lösung eine Stunde lang auf etwa 38° C. erwärmt; alsdann wird das unveränderte Syntonin durch Zinksulfatlösung gefällt, das Pepton durch überschüssige, wässrige Bromlösung von bekanntem Gehalt niedergeschlagen und im Filtrate das überschüssige Brom zurücktitriert.
D.

V. Harley. Einwirkung der Hitze auf Papain.
(Pharm. Journ. 64, 495.)

Verf. bestätigt die Untersuchungsergebnisse von Wuertz, nach welchen ein bei 100° C. getrocknetes Papain nur noch in geringem Maasse Fibrin zu verdauen mag. Gelöstes Papain verliert seine fibrin-verdauende Kraft schon bei etwa 82° C.
D.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern. (No. 111 932. Vom 13. Juni 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Bekanntlich sind die Alkylester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure sehr wirksame Localanästhetica. Bisher sind zwei Wege zur Darstellung dieser Körper beschrieben worden, welche darin bestehen, dass man entweder die p-Oxy-m-amidobenzoësäure esterifizirt oder die p-Oxy-m-nitrobenzoësäureester reducirt. Man kann nun diese Körper in äusserst glatter, technisch sehr leicht ausführbarer Weise darstellen, wenn man die Ester der p-Oxybenzoësäure mit Diazoverbindungen kuppelt und dann die so erhaltenen Azofarbstoffe durch Einwirkung von Reductionsmitteln spaltet, wobei man unter Rückgewinnung des als Diazoverbindung verwendeten Amins in glatter Weise die Ester der m-Amido-p-oxybenzoësäure erhält.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Alkylerster der m-Amido-p-oxybenzoësäure, darin bestehend, dass man die Alkylerster der p-Oxybenzoësäure mit Diazoverbindungen kuppelt und die so erhältlichen Azofarbstoffe durch Einwirkung von Reductionsmitteln spaltet.

Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure. (No. 111 911. Vom 15. Juni 1898 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)
Neutraler Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure sind

bis jetzt unbekannt gewesen. Es wurde versucht, dieselben durch Einwirkung von Chloressigester auf Anthranilsäureester bei höherer Temperatur zu erhalten. Nach dieser Reaction sind die neutralen Phenylglycincarbonäureester sehr leicht zugänglich. Sie werden leicht sowohl durch Veresterung der Anthranilsäure als auch durch Reduction der o-Nitrobenzoësäureester erhalten. Die neutralen Phenylglycin-o-carbonäureester zeichnen sich vor der Phenylglycincarbonäure durch die technisch wichtige Eigenschaft aus, durch Natriumalkoholat oder metallisches Natrium sehr glatt in Indoxylsäureester überzugehen.

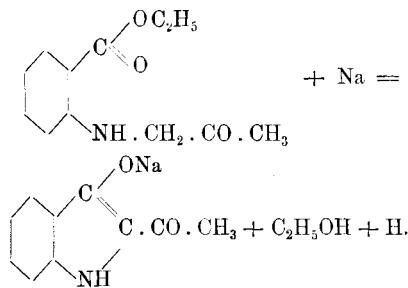
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonäure, darin bestehend, dass man auf die Ester der Anthranilsäure Ester der Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von kaustischen, kohlensauren oder essigsauren Alkalien oder Erdalkalien in der Wärme einwirken lässt. 2. Die besondere Ausführungsform des durch Patentanspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung des Methyl- und Äthylester der Anthranilsäure einerseits und des Methyl- und Äthylesters der Chloressigsäure andererseits.

Darstellung von Indoxylmethylketon. (No. 111 890. Vom 29. Juni 1898 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das Patent 105 495¹⁾ betrifft ein Verfahren zur Überführung der neutralen Ester der Phenylglycin-o-carbonäure in Indoxylcarbonsäureester durch

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1067.

Natriumalkoholat oder metallisches Natrium. Es wurde nun weiter gefunden, dass die Bildung von Indoxylderivaten immer eintritt, wenn Ester aromatischer o-Amidocarbonsäuren, die am Stickstoffatom den Rest — CH₂.CO — besitzen, der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat unterworfen werden. Solche Verbindungen können erhalten werden durch Umsetzung von o-Amidocarbonsäureester mit Halogenaceton, Halogenacet-aldehyd, ω -Halogenacetophenon etc. Von Wichtigkeit sind allein die Acetonylanthraniester, die leicht zu erhalten sind, wenn man 1 Mol. Halogenaceton mit 2 Mol. Anthranilsäureester erwärmt. Der Verlauf der Reaction der Acetonylanthraniester mit Natrium wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

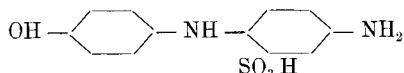


Statt des metallischen Natriums kann auch Natriumalkoholat angewendet werden. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten und schüttelt zur Zersetzung der Natriumverbindung mit verdünnter Säure durch. Das Indoxymethylketon ist wegen seiner leichten Überführbarkeit in Indigo für die Darstellung dieses Farbstoffes von Wichtigkeit.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Indoxymethylketon, darin bestehend, dass man einen Ester der Acetonylanthraniatsäure der Einwirkung von Natriumalkoholat oder metallischem Natrium unterwirft. 2. Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Verwendung des Methyl-, des Äthyl und des Isoamylesters der Acetonylanthraniatsäure.

Darstellung von p-Oxy-p¹-amido-o¹-oxy-diphenylamin aus p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure. (No. 111 891.)

Vom 9. Mai 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.) In der Oxyamidodiphenylaminsulfosäure, welche der Formel



entspricht, lässt sich die Sulfogruppe leicht gegen OH austauschen. In eine aus 10 Theilen Ätznatron und 4 Theilen Wasser bereitete Schmelze werden 4 Theile der Sulfosäure eingetragen und unter Umrühren ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 190° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man eine rothbraun gefärbte harte Masse; diese wird in etwa 100 Theilen Wasser gelöst, und die Lösung, die sich in Berührung mit Luft an der Oberfläche und an den Gefäßwänden lebhaft violett färbt, mit Schwefelsäure angesäuert, worauf das gebildete Dioxyamidodiphenylamin in Form seines schwefel-

sauren Salzes ausfällt. Der neue Körper giebt, mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmolzen, je nach der Höhe der dabei angewendeten Temperatur einen blauen oder schwarzen Farbstoff.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-p¹-amido-o¹-oxydiphenylamin, darin bestehend, dass man p-Oxy-p¹-amidodiphenylamin-o¹-sulfosäure mit Ätzalkalien bei einer zwischen 150 bis 200° liegenden Temperatur verschmilzt.

Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone. (No. 111 866.)

Vom 22. August 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In der Patentschrift 106 227¹⁾) wurde gezeigt, dass beim Erhitzen von Dinitroanthrachinonen mit primären aromatischen Aminen, unter Austausch der Nitrogruppe gegen Aminreste, Produkte erhalten werden, welche als Dialphyldio (Dialphyldiamido-) anthrachinone aufzufassen sind. Diese Verbindungen lassen sich durch Behandeln mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder sonstigen Nitrierungsmitteln leicht in Nitrokörper überführen, welche ihrerseits in verschiedenster Richtung zur Darstellung von werthvollen Farbstoffen Verwendung finden können.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone, dadurch gekennzeichnet, dass die letzteren mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder analog wirkenden Nitrierungsgemischen behandelt werden.

Darstellung eines Condensationsproductes aus Saligenin und Gerbsäuren. (No. 111 963. Vom 23. December 1897 ab. Ludwig Sell & Co. in München.)

Die Erfindung betrifft ein für medicinische Zwecke, insonderheit gegen harnsaure Diathese anwendbares neues Condensationsproduct zwischen Saligenin und Gerbsäure. Dieser Körper kann hergestellt werden, entweder wenn man Saligenin direct in erwärmer, salzsaurer Lösung auf Gerbstoff einwirken lässt, oder wenn man Salicin und Gerbstoff längere Zeit in salzsaurer Lösung erwärmt, wobei auch hier das aus dem Salicin abgespaltene Saligenin in Reaction tritt. Als Gerbstoff sind nur diejenigen Gerbstoffe verwendbar, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Gerbsäuren, Glykose u. s. w. gespalten werden, z. B. Eichengerbstoff, Chinarbeiterbstoff, Kastaniengerbstoffe und dergl., nicht aber die Gerbstoffe, die beim Behandeln mit verdünnten Säuren Gallussäure abspalten, wie z. B. das Tannin.

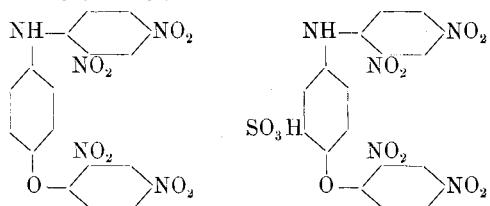
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines in Wasser unlöslichen Condensationsproductes aus Saligenin und Gerbsäuren, darin bestehend, dass man Saligenin bez. Salicin auf solche Gerbstoffe, welche beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Gerbsäuren, Glykose u. s. w. gespalten werden, in verdünnter, beispielsweise 5-proc. Mineralsäurelösung bei erhöhter Temperatur (etwa 90°) einwirken lässt.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1066.

Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke.

Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. (No. 111 892. Vom 9. September 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Durch Einwirkung von 1 Mol. Dinitrochlor- bzw. Dinitrobrombenzol auf 1 Mol. p-Amidophenol bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure bindenden Agentien, wie Soda, Natriumacetat u. s. w., entsteht p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylamin (vergl. auch Nietzki und Simon, Berichte 1895, 2973). In gleicher Weise enthält man aus äquimolekularen Mengen Dinitrochlorbenzol und p-Amidophenol-o-sulfosäure eine p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure. Es hat sich nun gezeigt, dass die genannten p-Oxydinitrodiphenylamine unter geeigneten Bedingungen noch mit einem weiteren Molekül Dinitrochlorbenzol reagieren und unter glattem Reactionsverlauf Phenolätherderivate von folgender Constitution liefern:



Selbstverständlich ist es nicht erforderlich, die Condensation in zwei Phasen vorzunehmen, sondern man kann direct 1 Mol. des betreffenden p-Amidophenols mit 2 Mol. Dinitrochlorbenzol, z. B. bei Gegenwart von Soda, in Reaction treten lassen. Auch o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure und p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure reagiren leicht mit den oben bezeichneten p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylaminen und liefern analoge Phenoläther. Es wurde weiter gefunden, dass die genannten Phenoläther beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali substantive schwarze Baumwollfarbstoffe ergeben, welche ohne Weiteres Färbungen von grosser Schönheit und hervorragenden Echtheitseigenschaften liefern. Behandelt man die so erhaltenen Färbungen, welche eine schöne dunkel grünschwarze Nüance zeigen, mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man bläulichschwarze Töne.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe, darin bestehend, dass man nitrierte p-Phenoxy-o' p'-dinitrodiphenylamine mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. 2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von p-Dinitrophenoxy-o' p'-dinitrodiphenylamin, p-Dinitrophenoxy-o' p'-dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure, p-Nitrosulfophenoxy-o' p'-dinitrodiphenylaminen (aus p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylaminen und o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure bez. p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure).

Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. (No. 111 744. Zusatz zum

Patente 108 215 vom 29. Juli 1893. Leo-pold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.). Bei weiterer Ausbildung des in dem Patente 108 215¹⁾ beschriebenen Verfahrens wurde gefun-

den, dass sich in diesem das Tolidin ersetzen lässt durch Benzidin und Dianisidin. Die auf diese Weise aus den Tetrazooverbindungen dieser Basen erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von dem im Hauptpatent beschriebenen Product dadurch, dass der vom Dianisidin abgeleitete Farbstoff eine mehr blauschwarze, der mittels Benzidin hergestellte eine mehr violettschwarze Nüance zeigen. Der Farbstoff zeichnet sich durch seine Säureechtheit aus und kann daher für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig Nachfärben der Wolle in saurem Bade erforderlich ist, vortheilhaft verwendet werden.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 108 215, darin bestehend, dass man an Stelle von Tetrazoditolyl hier Tetrazodiphenyl oder Tetrazodianisol mit einem Molekül Amidonaphtholdisulfosäure zu einem Zwischenprodukt combiniert, dasselbe wieder diazotirt und alsdann auf zwei Moleküle m-Toluylendiamin einwirken lässt.

Darstellung von Pentaoyanthrachinondisulfosäuren. (No. 111 919. Vom 8. Mai 1898 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

In dem Patent 104 244¹⁾ sind zwei neue isomere Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren beschrieben, die von zwei neuen isomeren Tetraoxychinonen deriviren und durch Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel auf die Diamidodisulfoanthraflavinsäure und Diamidodisulfoisoanthraflavinsäure dargestellt werden. Behandelt man diese Säuren mit Braunstein oder Salpetersäure, so werden sie zu neuen Pentaoyanthrachinondisulfosäuren oxydiert. Dieselben sind werthvolle blaue Beizenfarbstoffe, die sich vor den bis jetzt bekannten ähnlichen Farbstoffen durch vollständige Walkechtheit auszeichnen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von neuen Pentaoyanthrachinondisulfosäuren, darin bestehend, dass man gemäss dem Verfahren des Patentes 69 934, Anspruch 2, die in dem Patent 104 244 beschriebenen isomeren Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit der für die Einführung einer Hydroxylgruppe berechneten Menge eines Oxydationsmittels, wie Braunstein oder Salpetersäure behandelt.

Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin. (No. 111 950. Zusatz zum Patente 109 586 vom 6. Juli 1899. Farbwerk Griesheim a. M. Nötzel, Istel & Co. in Griesheim a. M.).

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 109 586²⁾ geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man das aus p-Oxy-o' p'-dinitrodiphenylamin entstehende Zwischenprodukt nicht mit Schwefel-natrium erhitzt, sondern mit Alkalilauge zur Trockne dampft.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge, z. B. von Zucker und zum Wachsen lassen bereits vorhandener Krystalle.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 719.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 278.

(No. 110329. Vom 3. Mai 1899 ab. Rudolph Bergreen in Roitzsch bei Bitterfeld.)

Zweck der vorliegenden Erfindung ist, die Wiederauflösung bereits vorhandener Krystalle durch die Anwärmung der ganzen krystallisirenden Masse zu vermeiden, sowie auch die Abscheidung des Zuckers aus der Mutterlauge durch grössere Temperaturdifferenz zwischen Mutterlauge und Füllmasse zu beschleunigen und zu vermehren. Es wird dieses dadurch erreicht, dass ein Theil der Mutterlauge von der krystallisirenden ganzen Füllmasse abgezogen wird und — für sich auf höhere Temperaturen angewärmt — die Krystallmasse zur Abkühlung und Krystallabgabe durch die nicht mit angewärmte Füllmasse wieder zugesetzt wird. Um das Abziehen eines Theiles der Mutterlauge bewirken zu können, wird ein Rührwerk (Fig. 1 u. 2) verwendet. Dasselbe ist mit einem oder mehreren, durch feine Siebwände w abgegrenzten Räumen r versehen, in welchen sich die zum Abzug bestimmte Mutterlauge ansammelt, um mittels Ventilen v zur Anwärmung und späteren Wiedereinführung in die Krystallmasse gebracht zu werden. Der Umstand, dass nur ein Theil der Mutterlauge je zur Zeit abgezogen, für sich angewärmt und wieder zugesetzt wird, bewirkt, dass die krystallisirende Füllmasse stets auf dem gewünschten Concentrationsgrad erhalten werden kann. Es kann — ausser der Mutterlauge — mit der letzteren das Feinkorn oder ein Theil desselben abgezogen werden, um letzteres — durch Wiederauflösung beim Anwärmen — von Neuem an die vorhandenen grösseren Krystalle der Füllmasse nach der erfolgten Auflösung durch die Anwärmung wieder anwachsen zu lassen. Der Abzug der Mutterlange von der Füllmasse kann so weit geschehen, wie solches der erforderliche flüssige Zustand der Füllmasse zulässt, ebenso kann auch das Abziehen, Anwärmen und Wiederzugeben der Mutterlauge zu der krystallisirenden Füllmasse wiederholt ge-

schehen, bis die Erschöpfung der Mutterlauge an Zuckermolekülen in gewünschter Weise erfolgt ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge, z. B. von Zucker, und zum Wachsenlassen der bereits vorhandenen Krystalle, darin bestehend, dass ein

Schnitt R-R

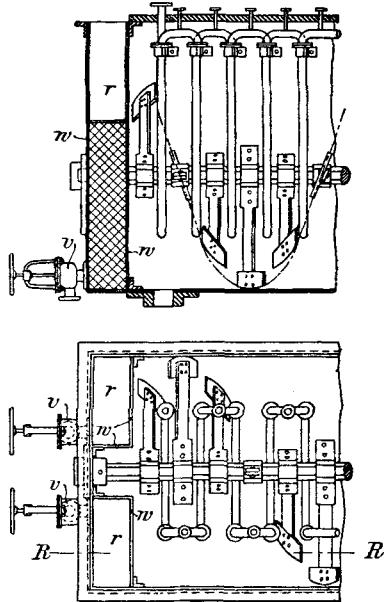


Fig. 1 und 2.

Theil der Mutterlauge von der krystallisirenden Masse abgezogen, gesondert angewärmt und der Masse wieder zugesetzt wird. 2. Zur Ausführung des unter 1. bezeichneten Verfahrens ein Rührwerk mit Sammelräumen (r), welche durch Siebwände (w) von dem Raum für die Krystallmasse abgegrenzt sind.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Die Chinin-Industrie auf Java.

(Fortsetzung von S. 577.)

Wie zu erwarten, suchte das in seiner Existenz bedrohte europäische Syndicat das Gelingen der neuen Unternehmungen zu verhindern. Die von demselben in dem noch heute andauernden Kampfe befolgte Taktik bestand darin, einerseits den Preis für das Fabrikat, so weit wie möglich herabzusetzen, um den Fabrikationsnutzen auf ein Minimum zu erniedrigen, und andererseits den Preis für die Rinde möglichst zu erhöhen. Es war die Umkehr der bisherigen Praxis: Niedrige Preise für das Rohmaterial — höchste Preise für das Fabrikat. Nachstehende Zahlen sind sehr lehrreich. I. J. 1895 betrug der für Chinarinde bezahlte Durchschnittspreis $2\frac{3}{4}$ Cents pro Unit, i. J. 1896 $2\frac{5}{8}$ Cents und im Januar 1897 gar nur noch $2\frac{1}{8}$ Cents, ein Preis, der einem solchen von Fl. 4,24 pro 1 kg rohen Chinins oder von Fl. 10,50 pro 1 kg Sulfates entspricht. Sobald indessen die Nachricht von der Gründung der Bandong-Fabrik eingetroffen

war, stiegen die Preise auf den Amsterdamer Auctionen plötzlich auf 2,90 Cts. pro Unit im Februar 1897 und weiter auf 3,90, 4,10, 4,20, 4,30, 4,32, 6,27 und schliesslich auf 7,90 Cts. im November 1897. Der beabsichtigte Zweck wurde denn auch erreicht. Die javanesischen Plantagenbesitzer hielten es nicht mehr für nothwendig, ihr Product auf der Insel verarbeiten zu lassen, und verschifften es nach Amsterdam. Damit fiel der Preis auch wieder während d. J. 1898 auf 6,90, 5,50, 4,25, 5,20, 4,10, 4,20, 4,06, 4,05, 4,67 und 4,87 Cts. Während des vergangenen Jahres vollzog sich derselbe Vorgang. Der Preis steigt zunächst von 4,70 Cts. auf 6,70 Cts. und weiter auf 10,90 Cts., um darauf wieder auf 8,50, 8,25, 7,60 und schliesslich am 24. August auf 6,25 Cts. zu sinken. Dass bei dieser Preisgestaltung nicht lediglich das Gesetz von Angebot und Nachfrage ausschlaggebend war, mag aus der obenstehenden Tabelle entnommen werden, welche für d. J. 1898 ausnahmsweise eine Erhöhung der Ein-