

viel Gebäuderaum wie der von Guttman-Rohrmann.

#### 10. Instandhaltung der Apparate.

Sorgfältige Behandlung ist bei jedem Salpetersäure-Apparate Bedingung, und die aufzuwendende Mühe hängt von der Anzahl der Dichtungsstellen ab. Bei Guttman-Rohrmann's Apparat giebt es 24 abgedichtete Muffen, bei Valentiner's Apparat nahezu 40, und zwar solche, die viel Aufmerksamkeit erfordern, um das hohe Vacuum aufrecht zu erhalten. Die Möglichkeit eines Bruches sei ausser Betracht gelassen, da bei beiden Apparaten, wenn sie sorgfältigst und aus bestem Materiale hergestellt sind und von erfahrenen Arbeitern bedient werden, fast nie ein Bruch vorkommt. Dagegen ist bei Valentiner's Apparat die Pumpe ein wunder Punkt, da trotz Einschaltung von Ätznatronlösung dieselbe häufiger Reparatur bedürfen soll.

#### 11. Gasverlust.

Bei Guttman-Rohrmann's Apparat functionirt der am Ende eingeschaltete Absorptionsturm so gut, dass die englische Vorschrift über den Säuregehalt der Abgase (Maximum 9 g pro cbm) leicht und sicher einzuhalten ist.

Bei Valentiner's Apparat sollte kein Gas durch die Pumpe treten, wenn sie nicht leiden soll. Die vollständige Absorption in Wasser oder Kalkwasser ist nicht möglich. Ätznatronlösung verursacht nicht unbedeutende Kosten, und mit zunehmender Neutralisation wird sie immer weniger wirksam. Es ist daher vorauszusehen, dass die vollständige Unschädlichmachung der Gase nicht immer

eingehalten werden kann, und sie soll englischen Vorschriften entsprechend auch wirklich schwer fallen.

### Die neuen Arzneimittel im Jahre 1900.

*Zu dem unter vorstehendem Titel in Heft 11 erschienenen Aufsatz ging der Redaction nachstehende Äusserung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes zu.*

Auf Seite 269 dieser Zeitschrift vom 12. März 1901 schreibt Herr Dr. A. Eichengrün in seinem Aufsatz „Die neuen Arzneimittel im Jahre 1900“ über Propolisin des R. Spiegler, dass es ein Geheimmittel sei, dessen Darsteller in die Lage gesetzt worden ist, mit einem Bestätigungsschreiben des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Reclame zu machen.

Dieses Schreiben des Kaiserlichen Gesundheitsamtes lautet:

„Herrn Robert Spiegler  
Grosshennersdorf in Sachsen.

Unter Bezugnahme auf das gefällige Schreiben vom 3. April 1900 und die gleichzeitige Übersendung eines Fläschchens „Propolisin“ zu Versuchszwecken theile ich Ihnen mit, dass die Wirkung des Mittels gelegentlich geprüft werden soll. Eine Begutachtung kann ich Ihnen jedoch nicht in Aussicht stellen, da eine solche seitens des Kaiserlichen Gesundheitsamtes auf Antrag von Privatpersonen grundsätzlich nicht erfolgt.“

Auf einem Prospekte des R. Spiegler ist der Wortlaut in folgender Form wiedergegeben:

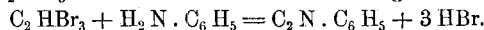
„Unter Bezugnahme auf das gefällige Schreiben vom 3. d. M. hat das Kaiserliche Gesundheitsamt das übersandte „Propolisin“ geprüft und die angegebenen chemischen und bacteriologischen Eigenschaften desselben bestätigt gefunden u. s. w.“

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 1/14. März 1901.

A. Ssabanejeff demonstrirt ein Präparat der Substanz  $P(NO)(OC_2H_5)_2 \cdot OH \cdot NH_2O$  und spricht über die Constitution und Eigenschaften dieser Verbindung. — Derselbe Forscher berichtet über seine und M. Prosin's Untersuchungen betr. Phenylbicarbamin, ein cyclisches Isonitril. Bereits vor 25 Jahren hat einer von den Verf. beim Einwirken von alkoholischem Ätzkali auf ein Gemisch von  $C_2H_2Br_4$  und Anilin ein krystallinisches Anilid  $C_2H_2(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN \cdot C_6H_5$  (Acetylen-triphenyltriamin) und ein besonderes Isonitril, dem damals die Formel  $\begin{array}{c} C \\ || \\ C \end{array} > N \cdot C_6H_5$  zugeschrieben war, erhalten. Jetzt wurde die Reaction näher untersucht und die obige Formel für das Isonitril bestätigt. Man kann  $C_2H_2Br_4$ ,

$C_2HBr_3$  oder  $C_2H_2Br_2$  nehmen, stets erhält man dieselben Producte. Die Reaction verläuft zwischen  $C_2HBr_3$  und Anilin nach der Gleichung:



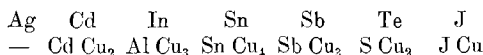
Der neue Körper hat alle Eigenschaften eines Isonitrils: er verbindet sich mit Schwefel (unter Bildung von Dithioxanilid) und Anilin (unter Bildung von Dithioxanilid). Das entsprechende Nitril



wurde noch nicht isolirt, doch halten es die Verf. für existenzfähig.

A. Baikoff macht Mittheilung über die Legirungen von Kupfer und Zinn. Bekanntlich sollen diese Metalle 2 Verbindungen bilden:  $SnCu_3$  und  $SnCu_4$ . Le Chatelier, Gerschkowitsch und Andere fanden aber, dass es nur eine Verbindung —  $SnCu_3$  — giebt. Der

Verf. untersuchte die Schmp. und die Mikrostruktur der Legierungen Cu-Sn. Die Legierung mit 32 Proc. Sn (entsprechend  $\text{SnCu}_4$ ) hat einen constanten Schmp. und erwies sich unter dem Mikroskop als völlig homogen, ebenso wie die Legierung der Zusammensetzung  $\text{SnCu}_3$ . Die Legierungen zwischen  $\text{SnCu}_3$  und  $\text{SnCu}_4$  bestehen aus zwei Componenten: einer bläulichen ( $\text{SnCu}_3$ ) und einer gelblichen ( $\text{SnCu}_4$ ). Die Existenz der Verbindung  $\text{SnCu}_4$  scheint also bewiesen zu sein. Der Verf. stellt die höheren Verbindungen von Kupfer mit den Metallen der Periode, in der sich Zinn befindet, zusammen und kommt zur folgenden Reihe (Verbindungen von Kupfer und Indium, ebenso von Kupfer und Tellur sind nicht bekannt, wohl aber von Kupfer und Aluminium und Kupfer und Schwefel:



Es folgen also die Metalle auch in den Verbindungen zwischen einander dem periodischen Gesetze.

A. Tschitschibabin hat beim Erwärmen von Pyridin mit Benzylchlorid oder Benzyljodid in Einschmelzröhren bei 250–270° ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzylpyridinen erhalten. Die Ausbeute beträgt 40 Proc. der theoretischen. Mit Benzylchlorid erhält man mehr  $\alpha$ -, mit Benzyljodid mehr  $\gamma$ -Benzylpyridin, die Isomeren wurden durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösungen mit Pikrinsäure getrennt. Die freien Basen, die Chloroplatinate und Pikrinsalze wurden der Analyse unterworfen.

S. Reformatsky bespricht die Theorie von Claisen und findet die neuen Erwidern von Michael gegen diese Theorie nicht überzeugend. Der Verf. hat gemeinschaftlich mit A. Astachoff die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyläthylmilchsäure aus Zink und einem Gemisch von Brompropionsäureester mit Propionaldehyd und mit Protopopoff die  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyläthylmilchsäure aus Zink und einem Gemisch von Bromisovaleriansäureester mit Isovaleraldehyd synthetisch dargestellt. Beide Säuren erwiesen sich identisch mit den entsprechenden Säuren von Wohlbrück, die er durch Einwirken von Natrium auf Propionsäurebez. Isovaleriansäureester erhalten hat, womit die Theorie von Claisen bestätigt wird.

A. Rossolimo hat beim Einwirken von Bromsilber auf Äthylcaffeinjodid Äthylcaffeinbromid erhalten. Farblose Prismen von Schmelzp. 170° bis 171°.

In A. Lidoff's Namen wird berichtet 1. über das Trocknen der Gase, 2. über eine Analyse des Gases aus dem Bohrloch in Jeisk. In dem Gase wurden 82 Proc. Methan gefunden.

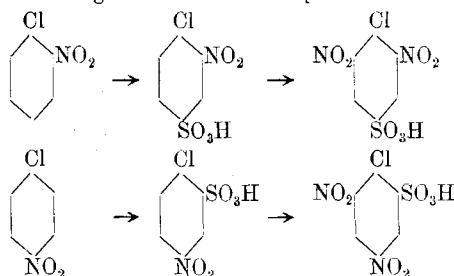
J. Radix hat eine Arbeit über das periodische Gesetz eingesandt. S.

#### Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 26. März 1901.

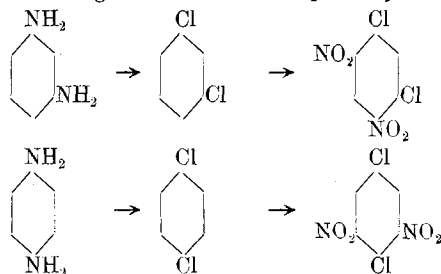
Dr. Paul Cohn hält einen Vortrag über Diphenylaminoderivate. Bei der Wichtigkeit, welche die durch Schmelzen der Diphenylaminoderivate mit Schwefel und Schwefelalkali erhaltenen substantiven Farbstoffe in der letzten Zeit erlangt

haben, ist eine Besprechung der bezüglichen Derivate, welche den betreffenden Patenten zu Grunde liegen, von Interesse. Die in der Regel angewendete Methode zur Darstellung der Diphenylaminoderivate besteht in der Einwirkung von o- und p-Nitrochlorbenzol und deren Sulfo- oder Carbonsäuren auf primäre aromatische Amine und deren Substitutionsproducte (Amidophenole, Diamine, Carbonsäuren und Sulfosäuren). Die Vereinigung erfolgt fast stets glatt beim Erwärmen der molecularen Mengen der beiden Componenten in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Acetat zur Neutralisation der gebildeten Salzsäure. Jene Chlornitroverbindungen, welche die Nitrogruppe zum Chlor in der Orthostellung haben, sind reaktionsfähiger als die Paraderivate. Mit dem Eintritt weiterer acidificirender Gruppen ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ) wächst die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms. Als Nitrohalogenderivate werden meist verwendet:

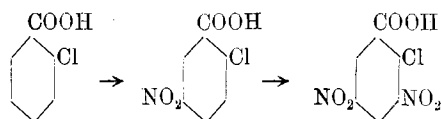
#### 1. ausgehend von o- und p-Nitrochlorbenzol



#### 2. ausgehend von m- und p-Phenylendiamin

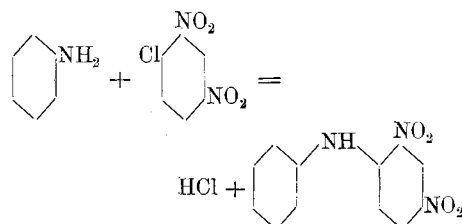


#### 3. Chlornitrocarbonsäuren

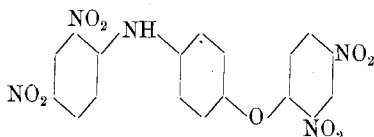


Als zweite Componente sind der Hauptsache nach zu nennen: Paraamidophenol, Orthoamidophenol, Anilin und Homologen, Para- und Meta-phenylendiamin, Toluylendiamin etc., Anthranilsäure, Paraamidosalicylsäure, Sulfonil- und Metanilsäure, 1.2.4-Diamidophenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin und deren Sulfosäuren etc.

Die Reaction verläuft nach dem Schema



Neuerdings hat man die beschriebenen Körper mit einem zweiten Molecül Dinitrochlorbenzol condensirt und gelangt beispielsweise zu einem Körper von der Constitution



Die Überführung der beschriebenen Diphenylamin-derivate in Farbstoffe erfolgt durch einfaches Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien. Die zur Trockene eingedampfte Reaktionsmasse gelangt in der Regel ohne weitere Reinigung in den Handel. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Wasch- und Lichtechtheit aus. Durch Chromiren und Kupfern wird die Nüance nur selten verändert.

Hierauf trägt Dr. Wenzel über die Untersuchungen vor, die über die Derivate der

Phloroglucincarbonsäure angestellt wurden. Bei der Behandlung des Silbersalzes der Phloroglucincarbonsäure entstehen der Ester der Säure, der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure und freie Säure. Die Ester zeigen einen gewissen Widerstand gegen die Acetylierung, indem mit Essigsäureanhydrid nur Diacetat resp. das Monoacetat gebildet werden. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen die Triacetate. Die Methyläthercarbonsäuren konnten sowohl durch Einwirkung von Diazomethan auf die Carbonsäuren, als durch Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die entsprechenden Phloroglucinäther erhalten werden. Durch Jodmethyl und Kali konnte man zur Methylphloroglucinmethyläthercarbonsäure gelangen, welche bei der Abspaltung von Kohlensäure den Methylphloroglucinmethyläther vom Schmp. 117° ergibt, den bereits Böhm als Spaltungsproduct des Aspidins aufgefunden hat. F. K.

## Patentbericht.

### Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

**Wasserdichtmachen von Faserstoffen durch unlösliche Schwermetall - Wolframate und Oel- oder Fettsäuren oder dergl.** (No. 119 101. Vom 17. Februar 1900 ab. Dr. George Grant Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg.)

Nach Versuchen des Erfinders gehen die in Wasser unlöslichen Wolframate der Schwermetalle (Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Zinn, Blei, Kobalt, Mangan, Cadmium, Quecksilber) mit den aus den Fetten oder Ölen oder Wacharten gewinnbaren Öl- oder Fettsäuren eigenthümliche Verbindungen ein, welche durch Wasser nicht netzbar sind. Ein Studium des Verhaltens der auf verschiedene Stoffe, wie z. B. auf Textilfasern und Gewebe, Filz, Leder, Papier aufgebracht, in Wasser unlöslichen Schwermetall-Wolframate hat ergeben, dass durch Behandlung derselben mit den aus Fetten, Ölen und Wacharten gewonnenen Fett- oder Ölsäuren ebenfalls die Unnetzbarkeit des Überzuges und damit der Stoffe, welche dabei wasserdicht werden, erzielt wird. Beispiele: 1. 346 g frisch gefälltes Kupferwolframat werden bei 40° C. mit 1128 g Ölsäure erwärmt, das entstandene Product in 500 ccm Benzin und 1000 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, der Stoff mit der Lösung imprägnirt und getrocknet. 2. Der Stoff wird mit folgender Lösung imprägnirt:

- |    |   |  |        |
|----|---|--|--------|
| a) | { | wolframsaures Natron . . . . .             | 100 g, |
|    |   | Wasser . . . . .                           | 350 g, |
| b) | { | ölsaures Natron, 10-proc. Lösung . . . . . | 300 g, |
|    |   | Wasser . . . . .                           | 250 g. |

a) und b) werden gemischt, gut umgerührt und auf 1 Liter gebracht. Dann wird getrocknet und mit einer Lösung von Eisensulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat oder Zinnchlorür — je 160 g im Liter — behandelt, gespült und getrocknet.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinnsten, Ge-

weben, Filz, Leder, Papier), gekennzeichnet durch das Erzeugen von Verbindungen aus einem in Wasser unlöslichen Wolframat eines Schwermetalls, (Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Zinn, Blei, Kobalt, Mangan, Cadmium, Quecksilber) oder seiner Ammoniakverbindung (Kupfer- oder Zinkwolframat-Ammoniak) und aus einer der folgenden organischen Verbindungen auf der Faser, nämlich gesättigten oder ungesättigten Öl- oder Fettsäuren, ihren löslichen Salzen, ihren Sulfoderivaten, oder deren löslichen Salzen, Fetten, Ölen, Wacharten oder Harzseifen. 2. Abänderung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 dahin, dass Mischungen oder Verbindungen aus einem in Wasser löslichen Wolframat und einer der vorstehend erwähnten organischen Verbindungen mit einem Schwermetallsalz, welches ein in Wasser unlösliches Wolframat bilden kann, behandelt werden.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.** (No. 119 059. Vom 23. Juli 1898 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In der Patentschrift 52 000 ist ein Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Contactverfahren beschrieben, welcher aus einem Contactcylinder von Gusseisen besteht, der mit Thonringen ausgefüllt und dicht mit, seitliche Ränder besitzenden Schalen gefüllt ist, deren Böden durchlöchert sind, und in welchen die Contactmasse enthalten ist, um ihr Zusammenballen zu verhüten. Diese Anordnung ist in dem in der Patentschrift 113 932<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren zur quantitativen Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme durch regelbare äussere Kühlung nicht ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1037.