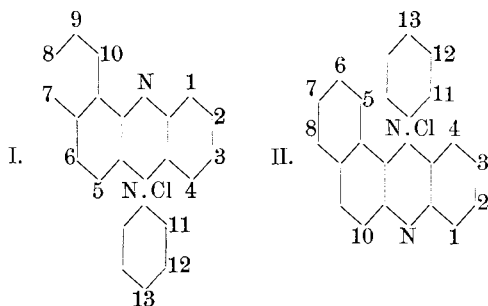
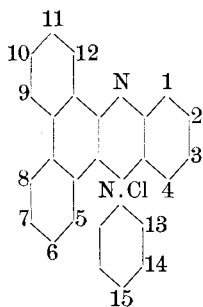


sprechen kann, da aus diesem Bromid Trimethyläthylen durch Reduction mit Zinkstaub und Alkohol gewonnen wird. Ausser dem Isopropyläthylen hat der Verf. noch einen schweren bromhaltigen ungesättigten Körper (Sp. 80°—81°) isolirt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

B. Menschutkin trägt im Namen von Fr. S. W. Kikin (Genf, Laboratorium des Herrn Prof. Graebe) über die Nitro- und Amidoflavinduline vor. Die Stellung der Amidogruppe übt einen grossen Einfluss auf die Farbe der Monoamidoderivate von Phenylanthrophenazonium (I) und Phenylisnaphthophenazonium (II) aus.



Es sind nämlich die Körper, in welchen die Amidogruppe die Parastellung zum Azinstickstoff besitzt, roth (z. B. I 3,6; II 3). Wenn aber die Amidogruppe in Parastellung zum Azoniumstickstoff sich befindet, sind die entsprechenden Verbindungen blau oder violett gefärbt (z. B. I 13, 1; II 13,2). Das Einführen einer Amidogruppe in den Kern, der nur mit einem Stickstoffatom unmittelbar verbunden ist, ändert die Farbe des Körpers sehr wenig. Dieselben Regelmässigkeiten finden auch in der Reihe der Flavinduline statt.



Von den bekannten Monoamidderivaten ist dasjenige mit der Amidogruppe in (3) röthlich-violett und in (2) bläulich-violett. Zur Darstellung neuer Amidoderivate wurden die Mono- und Dinisnaphthanthrenchinone mit salzsaurem Phenylorthophenylendiamin condensirt und die erhaltene Verbindung durch Reduction in Mono- und Dia-

midoflavinduline übergeführt. So wurde ein Monoamidderivat mit der Amidogruppe in (11) und ein Diamido- mit den  $\text{NH}_2$ -Gruppen in (11) und (15) dargestellt. Beide sind grün gefärbt. Wie die Nitro-, so wurden auch die Amidokörper spectroscopisch untersucht.

N. Menschutkin berichtet über die Wirkung der indifferenten Lösungsmittel auf die Reactionsgeschwindigkeiten der isomeren Verbindungen. Benzol und andere indifferente Lösungsmittel bleiben meistens ohne Einfluss auf die von der Structur der Verbindungen abhängenden Regelmässigkeiten. Die Reactionsgeschwindigkeiten der isomeren aromatischen Verbindungen mit verschiedener Stellung der Seitenketten werden aber oft vom Lösungsmittel beeinflusst.

S.

#### Sitzung der kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 15./27. December 1899.

W. E. Tistschenko hielt einen Vortrag über Untersuchung des Rennthiertalg. Da man erkannt hat, dass das Rennthier, welches in günstigen Fällen eine jährliche Vermehrungsziffer von 20 Proc. aufweist, bei rationeller Zucht besonders durch sein Fett und die Felle einen wichtigen Handelsartikel geben muss, hat sich ein Consortium „Nordische Gesellschaft für Rennthierzucht“ gebildet, mit der Absicht, die rationelle Zucht in die Hand zu nehmen. Man giebt sich der Hoffnung hin, einen grossen Theil des inländischen Bedarfs an Talg aus diesen Quellen zu decken. Besonders hat der Rennthiertalg, welcher im Winter 1898 im St. Petersburg Universitätslaboratorium untersucht wurde, eine unstreitige Zukunft und seien die vom Vortragenden angegebenen Daten angeführt: Schmelzpunkt 48°, Titer 45,73, Jodzahl 35,8, Verseifungszahl 194,7. — 60 Proc. Stearinsäure, 38,5 Proc. Oleinsäure und 1,5 Proc. Palmitinsäure. — Es steht dieses Fett dem Hammeltalg am nächsten. Vom Vortragenden wurden Proben des Talges vorgelegt; dasselbe stellt nach einmaligem Schmelzen und Durchsiehen eine weisse, sehr saubere Masse dar.

D. D. Korobjin berichtete über Saccharin (Zusammensetzung, Eigenschaften, Darstellungsart, Wirkung auf den menschlichen Organismus, gegenwärtige Lage der Production, Gesetzgebung). Der sehr eingehende Vortrag gipfelte, angesichts des sehr verbreiteten Consums an Saccharin, in dem Vorschlage, bei der Regierung den Antrag zu stellen, das Saccharin, analog wie in anderen Staaten, im Verkauf nur auf die Apotheke zu beschränken, sonst aber den Import und die Production zu verhindern. Der Antrag fand starke Opposition.

R.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

A. Bernthsen und M. Bazlen. Zur Kenntniss der hydroschwefligen Säure. (Berichte 33, 126.) Bernthsen hat vor Jahren im Gegensatz zu Schützenberger für das hydroschweflige Natrium die

Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (bezw.  $\text{Na SO}_2$ ) aufgestellt. Dieses Salz haben jetzt die Verf. in reinem krystallisirtem Zustand erhalten und durch seine Untersuchung die obige Formel bestätigt. Man erhält die Verbindung, wenn zu der mit Zinkstaub zu reducirenden Natriumbisulfidlösung noch die

Hälfte der in ihr enthaltenen Menge schwefliger Säure zugesetzt wird. Der Process verläuft im Sinne der Gleichung:

$2\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{ZnSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  
Versetzt man die reducirte Lösung mit Kalkmilch, so wird Zink, Calcium und schweflige Säure gefällt; aus der filtrirten Lösung kann hydroschwefligsaures Natrium mittels Kochsalz ausgesalzen und durch Waschen mit Aceton rein erhalten werden.

Kl.

**G. v. Knorre und K. Arndt. Ueber die Oxydation des Hydroxylamins.** (Berichte 33, 30.)

Verf. untersuchten das Verhalten wässriger Hydroxylaminsalzlösungen beim Kochen mit Oxydationsmitteln. Nach vollendeter Reaction wird die Masse im Zersetzungskolben? (Abbildg. s. im Original) qualitativ und quantitativ auf Hydroxylamin, Salpeter- und salpetrige Säure, die in einer Absorptionröhre aufgefangenen Gase auf NO, N<sub>2</sub>O, N bezw. O untersucht. Mangansuperoxyd verwandelt Hydroxylamin theils in Salpetersäure bezw. salpetrige Säure und N<sub>2</sub>O, mit Permanganat wird Nitrat, Nitrit, N<sub>2</sub>O und O, mit Chromsäure Nitrat, Nitrit, NO und N<sub>2</sub>O (der Gehalt an letzterem steigt mit der angewandten Chromsäuremenge); mit Vanadinsäure, welche nach Küspert Hydroxylamin quantitativ in Stickstoff verwandeln soll, wurde ein Gemenge von N und N<sub>2</sub>O erhalten, doch lassen Verf. die Möglichkeit offen, dass ihre Vanadinsäure nicht ganz rein war. Fehling'sche Lösung bildet Nitrat bezw. Nitrit neben Stickoxydul, dem zuweilen etwas Stickoxyd beigemengt ist, Sublimat giebt Nitrat, N<sub>2</sub>O und NO, Kaliumpersulfat entwickelte nur Sauerstoff und oxydirte einen Theil des Hydroxylamins zu Salpetersäure.

Kl.

**W. Muthmann und R. Böhm. Ein neues Trennungsv erfahren der Gadoliniterden und Darstellung von reiner Yttria.** (Berichte 33, 42.)

Zur Trennung der Gadoliniterden haben Verf. die verschiedene Löslichkeit der (krystallinischen) Chromate R<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in siedendem Wasser benutzt. Die fractionirte Fällung gelingt gut, wenn zu der durch eingeleiteten Wasserdampf in starkem Sieden und heftigster Bewegung erhaltenen Lösung der Dichromate neutrales Kaliumchromat zugetropft wird. Ein mit dem Namen Yttrium oxydatum pur. bezeichnetes Handelsproduct, in welchem auf qualitativem Wege die Anwesenheit von Erbium, Yttrium und geringeren Mengen von Neodym, Praseodym, Cer und Gadolinium constatirt wurde, lieferte nach dieser Methode 6 Fractionen. Die drei ersten enthielten fast das gesammte Erbium, Gadolinium und Didym, Fraction 4 ein Gemisch geringer Mengen dieser Erden mit leichteren Erden, unter denen Yttria erscheint, Fraction 5 fast reine und Fraction 6 ganz reine Yttria. Das Atomgewicht des Yttriums, aus Fraction 6 bestimmt, war = 88,97 (Cleve = 89,02), das specifische Gewicht des Oxyds = 1,28.

Kl.

**C. Benedicks. Beiträge zur Kenntniss des Gadoliniums.** (Z. f. anorgan. Chem. 32, 393.)

Das Demarçay'sche Verfahren zur Trennung von Gadolinium und Samarium durch fractionirte Krystallisation der Nitrate eignet sich auch zur Scheidung eines Gemisches von Gadolinium mit

Yttrium, Cer, Praseodym, Neodym und Lanthan, deren Nitrate sämmtlich leichter löslich sind, wie das des Gadoliniums. Terbium kann nach dieser Methode nicht entfernt werden, wird aber mit den letzten Resten von Samarium durch partielle Fällungen mit Ammoniak abgeschieden. Die dem ausgefallten Gadoliniumoxyd noch anhaftenden Spuren von Didym können schliesslich durch nochmalige fractionirte Krystallisation aus Salpetersäure entfernt werden. Gegenüber den Behauptungen Delafontaine's, Crooke's und Demarçay's spricht sich Verf. für die Einheitlichkeit des Gadoliniums aus. — Gadoliniumoxyd Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein weisses Pulver, welches beim Glühen im Wasserstoffstrom nicht reducirt wird; das Hydroxyd bildet einen gallertartigen Niederschlag. Beide ziehen CO<sub>2</sub> aus der Luft an. Die Salze des Gadoliniums sind fast sämmtlich farblos, geben kein Absorptionsspectrum und haben einen süss adstringirenden Geschmack. Beschrieben werden Chlorid, Bromid, Platin- und Goldchloriddoppelsalz, Platincyanürdoppelsalz, zwei Nitrate mit 6½ und 5 H<sub>2</sub>O, Sulfat und Selenat und deren Doppelsalze, Selenit, Hyposulfat, Vanadat, Carbonat, Oxalat und Acetat. Die Salze ähneln den Verbindungen der Yttriumreihe viel mehr als den entsprechenden Derivaten der Ceritmetalle. Sie sind mit den Yttriumsalzen isomorph und ihnen analog constituirt. Dagegen weicht das den Ceritmetallen ähnliche Samarium in den Eigenschaften seiner Salze von den Gadolinverbindungen völlig ab. Die Annahme, dass Gadolinium und Samarium eine besondere zwischen den Cerit- und Yttriummetallen einzureihende Gruppe bilden, ist daher hinfällig.

Kl.

**A. Miolati. Zur Kenntniss des Platintetrachlorids.** (Z. f. anorgan. Chem. 32, 445.)

Platinchlorid verhält sich wie ein Säureanhydrid; seine wässrige Lösung reagirt sauer. Die in der Lösung befindliche Säure liefert ein Silbersalz, welches der Formel PtCl<sub>4</sub>O Ag<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O bez. PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> Ag<sub>2</sub> entspricht, woraus sich für die freie Säure die Formel H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>O bez. H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> ergibt; die Säure erfährt analog der selenigen Säure in wässriger Lösung eine primäre Spaltung in die Ionen H und H PtCl<sub>4</sub>O bez. H PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. Bei längerem Stehen der Lösung nimmt die elektrische Leitfähigkeit ganz beträchtlich zu, was durch Zersetzung der Säure in Platinchlorwasserstoffsäure und eine chlorärmere Säure PtCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> erklärt wird. Die frisch bereitete Lösung verlangt zur Neutralisation mit Phenolphthalein als Indicator annähernd zwei Molecul Alkali. Voraussichtlich müsste die Säure das Verhalten schwacher zweibasischer Säuren, z. B. der schwefligen Säure zeigen, welche den Neutralisationspunkt bei Anwendung von Phenolphthalein nach Zusatz von zwei Moleculen, mit Methylorange schon bei Zusatz von einem Molecul Alkali zeigen. Die directe Bestätigung dieser Annahme durch Titration gelang in Folge der eigenen Färbung der Lösung nicht. Dagegen machen die Resultate der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei Gegenwart verschiedener Mengen von Alkali die Analogie mit den schwachen zweibasischen Säuren sehr wahrscheinlich und berechnen zu dem Schluss, dass das eine der vertretbaren

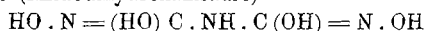
Wasserstoffatome der Säure stark, das andere schwach sauer ist. Krystallinische Salze wurden nicht erhalten, Zink und Cadmium gaben flockige gelbliche Salze von normaler (?) Constitution, Thallium ein saures, Blei ein basisches Salz. — Von den beiden oben angeführten Formeln entscheidet sich Verf. für die zweite.

Kl.

## Organische Chemie.

### E. Bamberger und J. Müller. Ueber die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl. (Berichte 32, 3546.)

Lässt man Stickstoffdioxid (oder  $N_2O_3$ ) in eine ätherische Lösung von Quecksilbermethyl eintropfen, so scheiden sich weisse Nadeln ab, welche von den Verf. mit Vorbehalt als Dioxim der Imidodicarbonsäure (Imidodihydroxamsäure)



bezeichnet werden. Die Substanz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bildet sie vorzugsweise Ammoniak, Stickoxydul und Ameisensäure; in Alkalien löst sie sich leicht auf; die Lösung verändert nach kurzer Zeit ihre Farbe und giebt nach dem Ansäuern an Äther eine neue farblose krystallinische, nicht näher untersuchte Verbindung ab, die wie die Pseudonitrole von organischen Solventien mit blauer Farbe gelöst werden und die Eigenschaften dieser Körperklasse mit denen der Nitrolsäuren vereinigen. Wahrscheinlich dieselbe Verbindung wurde aus Formoxim und Stickstoffdioxid erhalten, doch verläuft hier die Reaction zuweilen in anderer Weise.

Kl.

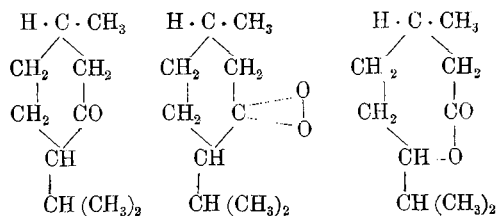
### R. Scholl und F. Kacer. Die Beziehungen der Knallsäure zu Isocyansäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber. (Berichte 33, 51.)

Trägt man Knallquecksilber in auf 150 bis 160° erhitztes Phenol ein, so bildet sich Phenylurethan  $NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ . Wie bei den früher beobachteten Synthesen von Harnstoffderivaten aus Fulminaten ist auch hier die intermediäre Bildung von Isocyansäure anzunehmen.

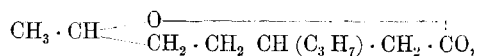
Kl.

### A. Baeyer und V. Villiger. Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. (Berichte 32, 3625.)

Caro's Reagens, Kaliumpersulfat und conc. Schwefelsäure (diese Zeitschr. 1898, 845) wirkt auf ringförmige Ketone gleichzeitig oxydirend und umlagernd, wobei ähnlich wie bei der Beckmann'schen Umlagerung Lactone entstehen. Menthon z. B. geht in das früher (Berichte 32, 3619) beschriebene 2,6-Dimethyloctansäure-3,8-olid über, wohl im Sinne der Formeln:



In analoger Weise geht Tetrahydrocarvon in das  $\epsilon$ -Lacton



Campher in das von Haller (Berichte 29, Ref. 221) durch Reduction von Camphersäureanhydrid erhaltene Campholid  $C_{10}H_{16}O_2$  über, neben dem ein noch nicht näher untersuchtes Lacton  $C_{10}H_{16}O_4$  entsteht. — Aceton liefert bei der Behandlung mit Caro's Reagens ein krystallinisches explosives Product von der Zusammensetzung eines Superoxyds  $(C_3H_6O_2)_n$ , das dem Wolffenstein'schen Product sehr ähnlich ist, aber bei 132—133° schmilzt.

Kl.

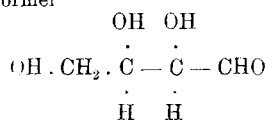
### J. A. Widtsoe und B. Tollens. Ueber Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth. (Ber. 33, 132.)

Verf. haben verschiedene Sorten Traganthgummi der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unterworfen und aus einigen Sorten Arabinose, aus anderen Xylose isolirt. Neben diesen Pentosen wurde in allen Sorten eine Methylpentose, die Fucose, gefunden, welche sich durch ihr Phenylhydrazon, Bromphenylhydrazon (Schmp. 181 bis 183°) und ihr Drehungsvermögen als identisch mit der von Günther und Tollens aus Seetang gewonnenen Fucose erwies. Neben den Pentosen finden sich in geringer Menge Glucose und Galactose.

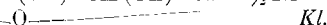
Kl.

### A. Wohl. Abbau der l-Arabinose. (Berichte 32, 3666.)

Verf. hat sein Verfahren zum Abbau von Zuckern auf die l-Arabinose angewendet, um zu einer Tetrose zu gelangen. Die erwartete Tetrose müsste der sterischen Formel

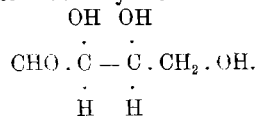


entsprechen, also ein Analoges der Mesoweinsäure bez. des Erythrits sein. Sie wird als l-Erythrose bezeichnet. Der Zucker wurde als schwach gefärbter, rechtsdrehender Syrup erhalten. Die Darstellungsweise musste etwas abgeändert werden (s. Original). Nach den früheren Vorschriften bildet sich an Stelle des Zuckers l-Dierythroimid  $(CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH -)_2 NH$ .



### O. Ruff. d-Erythrose. (Berichte 32, 3672.)

Nach seiner Berichte 31, 1573; 32, 550 beschriebenen Methode hat Verf. die d-Arabinose in d-Erythrose und d-Erythronsäure verwandelt. Aus dem eindeutigen Verlauf des Abbaus und der glatten Reduction der d-Erythrose zum i-Erythrit ergibt sich die Structur der Erythrose:



Der Zucker wurde aus seinem bei 105,5° schmelzenden Benzylphenylhydrazon durch Formaldehyd abgespalten und als farbloser, anfangs rechts-, später linksdrehender Syrup erhalten. Hefe vergärrt ihn nicht. Durch Natriumamalgam geht er in i-Erythrit über (mit dem natürlichen identisch). Brom oxydirt zu d-Erythronsäure, welche gut krystallisierende Brucin-

und Strychninsalze bildet und beim Eindampfen der wässrigen Lösung in das krystallinische, stark linksdrehende d-Erythronsäurelacton übergeht. Die Säure ist identisch mit der von Börnstein und Herzfeld bei der Oxydation von Fructose erhaltenen, wahrscheinlich auch mit der von Lippmann in der Melasse gefundenen Trioxybuttersäure. *Kl.*

**W. Marekwald. Ueber das Verhalten der Sulfamide primärer Amine gegen Alkali.** (Ber. 32, 3512.)

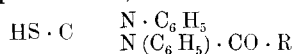
Ssolonina theilte vor Kurzem mit (Ber. 32, 2036), dass die Benzolsulfamide des n-Heptylamins, α-Camphylamins und i-Undecylamins alkalilöslich seien und deshalb die Hinsberg'sche Trennungsmethode in diesem Falle versage. Verf. zeigt nun, dass Benzolsulfoheptamid von Natronlauge nicht gelöst, wohl aber in ein Natriumsalz verwandelt wird, so dass der Widerspruch gegen die Hinsberg'sche Regel in diesem und wohl auch in den anderen Fällen nur scheinbar ist. *Kl.*

**A. Trillat. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitromethylamidodiphenyläthan.** (Compt. rend. 129, 1242.)

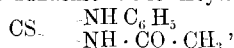
Verf. erhielt bei Einwirkung von Nitrit auf eine durch Eis-Kochsalzmischung abgekühlte Lösung von Nitromethylamidotriphenylmethan in Salzsäure ein Product, welches mit dem von Grall, Taubert und Anderen auf anderem Wege gewonnenen p-Nitrodimethylanilin identisch ist. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure findet mithin Spaltung des Molecüls der genannten Leukobase statt. *Kr.*

**A. Hugershoff. Ueber Acylderivate der aromatischen Thioharnstoffe; Isomerie und Constitution derselben.** (Berichte 32, 3649.)

Acylderivate aromatisch disubstituierter Thioharnstoffe werden beim Erwärmen der Thioharnstoffe mit Säureanhydriden bis zur Lösung erhalten. Diese Acylverbindungen besitzen, im Gegensatz zu den Thioharnstoffen, z. B.  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , saure Eigenschaften, da sie von der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst werden (Kohlensäure fällt sie wieder aus); von Quecksilberoxyd werden sie nicht entschweifelt, das Oxyd wird vielmehr unter Bildung des Quecksilbersalzes gelöst. Verf. nimmt deshalb an, dass diese Acylderivate eine Sulfhydrylgruppe enthalten, also z. B. der Formel



entsprechen. Isomere Formen konnten bei den disubstituierten Thioharnstoffen nicht erhalten werden. Dagegen liefern monosubstituierte Thioharnstoffe, z. B.  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid zunächst labile Acylderivate wie

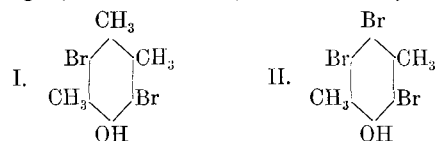


welche, wie die Thioharnstoffe selbst, von Quecksilberoxyd entschweifelt werden. Die Verbindungen lösen sich in stark verdünnter Natronlauge, werden aber in dieser Lösung isomerisirt, sodass durch Zusatz von Säuren (auch  $\text{CO}_2$ ) die stabile Verbindung  $\text{HS} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  gefällt wird.

Durch stärkere Alkalien wird das labile Product nicht gelöst, sondern sogleich in Acetanilid und Rhodannatrium gespalten. Da jedoch gleichzeitig eine theilweise Isomerisation eintritt, so finden sich unter den Zersetzungsproducten auch Phenylthioharnstoff und essigsaures Natrium, welche bei längerer Einwirkung von Natronlauge auf das stabile Product ausschliesslich gebildet werden. *Kl.*

**K. Auwers und O. Anselmino. Ueber den Abbau von Phenolen durch Bromirung.** (Berichte 32, 3587.)

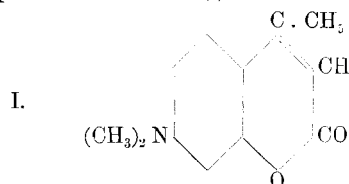
Behandelt man Phenole mit Brom unter Ausschluss von Feuchtigkeit, z. B. im Rohr, so werden selbst bei hohen Temperaturen nur normale Derivate des betreffenden Phenols gebildet. Lässt man dagegen homologe Phenole mit Brom in offenen Schalen an der Luft stehen, so werden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter intermediärer Bildung normaler Bromide paraständige (zum Hydroxyl) Methylgruppen durch Brom verdrängt. In den meisten Fällen genügt die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit, um die Reaction in diesem Sinne zu leiten, in andern Fällen muss etwas Wasser zugegeben werden. — Beispielsweise geht Dibrompseudocumenol (I) unter den angegebenen Bedingungen in Tribrom-para-xylol (II) über.



In Ortho- und Metastellung zum Hydroxyl befindliche Methylgruppen werden durch Brom nicht verdrängt. Wie die freien Phenole reagieren auch ihre Äther und Acetylderivate. *Kl.*

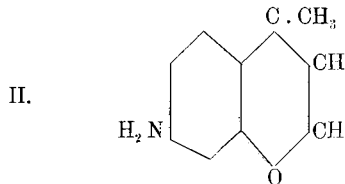
**H. v. Pechmann. Studien über Cumarine. I. Ueber das Verhalten der Aminophenole gegen Acetessigester.** (Berichte 32, 3681.)

o- und p-Dimethylaminophenole geben mit Acetessigester und Chlorzink kein Cumarin. Dagegen wird aus m-Dimethylaminophenol bez. m-Monomethylaminophenol und Acetessigester leicht das entsprechende Cumarin (I) erhalten. Die Ketogruppe

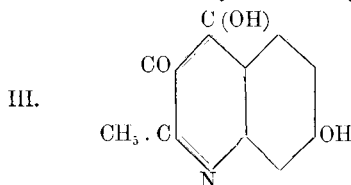


greift dabei in die p-Stellung zum Amin ein, die Orthostellung scheint nicht angegriffen zu werden. Die Verbindung unterscheidet sich von den nicht aminierten Cumarinen durch ihr Verhalten gegen kochende Kalilauge, indem sie zwar zum Salz der entsprechenden Cumarinsäure gelöst, aus der Lösung aber durch Säuren unverändert abgeschieden wird; auch die Alkylierung der frei werdenden Hydroxylgruppe gelang nicht. Beim Schmelzen mit Kali bildet sich neben den normalen Producten m-Dimethylamidophenol und Dimethylaminooxyacetophenon eine noch nicht näher untersuchte krystallinische Verbindung. —

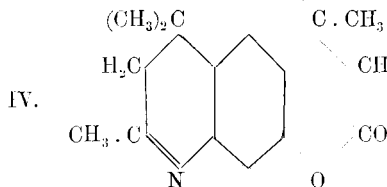
Das nicht substituierte m-Aminophenol liefert in gleicher Weise p-Amino- $\beta$ -methylcumarin (II),



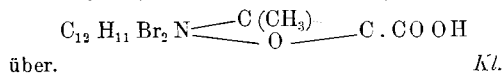
aber gleichzeitig eine ganze Reihe von Nebenproducten, die unter Mitwirkung der Aminogruppe entstehen. So bildet es im Sinne der Conrad-Limpach'schen Chinaldinsynthese Dioxychinaldin (III),



der Knorr'schen  $\gamma$ -Oxychinolinsynthese entsprechend 7(?) Oxyepidon. Ein viertes Product entsteht vermuthlich unter voraufgehender Condensation zweier Acetessigester-moleculäre zu Mesityloxyd, welches mit m-Aminophenol nach Conrad-Limpach 2, 4, 4-Trimethyl-7(?) oxy-3, 4-dihydrochinolin bildet. Letzteres kann endlich mit Acetessigester zu einem Cumarin der Formel (IV) zusammentreten.



Bei der Einwirkung von Brom tritt dasselbe einerseits in normaler Weise additionell an die Doppelbindung des Cumarinkerns, andererseits substituierend an den Benzolkern. Durch doppelte Abspaltung von Bromwasserstoff geht dieses Bromderivat in Trimethyldihydrochinodibrom- $\beta$ -methylcumarilsäure



**H. Erdmann.**  $\gamma$ -Oxycarbostryl aus Anthranilsäure. (Berichte 32, 3570.)

$\gamma$ -Oxycarbostryl kann beim Erwärmen eines Gemisches von Anthranilsäureester und Essigester mit Natrium erhalten werden; nebenher entsteht Diacetyl-anthranilsäureester.

**W. Hentschel.** Ueber das Verhalten des Indigotins in der Kalischmelze. (Journ. prakt. Chem. 60, 12.)

Entgegen Beilstein's Angaben (Handb. 3. Aufl. S. 1619), dass Indigo beim Kochen mit Kali vom spec. Gew. 1,45 Isatin giebt, hat Verf. gefunden, dass bei dieser Behandlung nur Indoxyl und Chrysanilsäure, jedoch kein Isatin sich bildet. Verf. hat ferner die Nebenproducte bei der Kalischmelze des Indigo studirt. Beim Erhitzen eines Gemenges von 20 g Indigo und 100 g Kali auf 200° bildet sich eine ziegelrothe Masse, die allmählich dunkel wird. Gleichzeitig tritt eine leb-

hafte Gasentwicklung ein, und in der Vorlage zeigen sich Spuren eines basischen Öles. Das Gas ist Wasserstoff. Die Schmelze entwickelt, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure behandelt, Ströme von Kohlensäure; beim Durchleiten eines Luftstromes scheiden sich reichliche Mengen von Indigo ab. Der Farbstoffbrei gab mit Wasserdampf destillirt Spuren von Anilin. Die filtrirte Lösung gab beim Versetzen mit Salzsäure Spuren von Chrysanilsäure. Die filtrirte Lösung wurde zur Prüfung auf Ameisensäure destillirt, doch zeigte das Destillat keine reducirende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung. Im Rückstand liess sich nur Anthranilsäure, aber keine Glykolsäure nachweisen. Damit ist nachgewiesen, dass sich bei der Kalischmelze des Indigo weder Ameisensäure (Böttger, Ber. 10, 269) noch Glykolsäure als Nebenproducte bilden, sondern dass ausser Indoxyl und Anthranilsäure nur Wasserstoff und Kohlensäure entstehen. Bei der Natronschmelze entsteht aus Indigblau schon bei längerem Erhitzen auf 200° bis auf Spuren von Indoxyl nur Anthranilsäure.

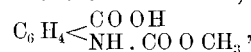
Kr.

**J. Bredt und H. Hoff.** Ueber Chloryl- und Bromylphthalimid und deren Umwandlung in Isatosäureanhydrid und Acetylanthranil. (Berichte 33, 21.)

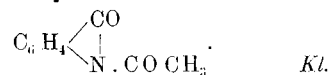
Bromylphthalimid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NBr} \end{array}$  bildet sich leicht beim Eintropfen einer alkalischen Phthalimidlösung in die wässrige Suspension von 1 Mol. Brom. Analog entsteht Chlorylphthalimid. Beim Behandeln mit Natriumalkoholaten bilden diese Verbindungen Carboxanthranilsäureester, wie



als Nebenproducte Harnstoffe. Werden die Carboxanthranilsäureester mit 1 Mol. Natriumalkoholat behandelt, so entstehen saure Ester, wie



die beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Isatosäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO-O} \\ \text{NHCO} \end{array}$  übergehen. Wendet man an Stelle von Acetylchlorid Essigsäureanhydrid an, so bildet sich Acetylanthranil



**V. Merz und H. Strasser.** Ueber naphthylirte Phenylendiamine. (Journ. prakt. Chem. 60, 545.)

Frisch destillirtes m-Phenylendiamin und reines  $\alpha$ -Naphtol werden zu gleichen Theilen in einem Kohlensäurestrom zuerst auf 270 bis 280° erhitzt, später auf 290 und schliesslich auf 300°. Die Schmelze wird durch Abdestillation bis 370° von der Hauptmenge der noch unveränderten Ausgangsproducte befreit, die benzolische Lösung des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt; sodann wird das Benzol abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht. Aus der Lösung krystallisiert  $\alpha$ -Naphtyl-m-phenylendiamin in feinen röth-

lich-braunen Nadeln; dieselben werden einer nochmaligen Reinigung unterzogen durch Lösung in salzsäurehaltigem Wasser und Extraction mit Benzoldampf.

Aus der Lösung des Chlorhydrates wird mit Lauge ein öliger, später fest werdender Körper abgeschieden; derselbe destillirt bei 12 mm Druck zwischen 275 und 280° über; das Destillat erstarrt zu einer glasartigen Masse. Die Analyse stimmt auf die Formel:  $C_6H_4NH_2(NH C_{10}H_7)$ ; Schmp. 94,5 bis 95°.

$\alpha$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamin wurde durch Erhitzen von 1 Molekül Phenylendiamin mit 4 Molekülen  $\alpha$ -Naphthol in einer Kohlendioxidatmosphäre erhalten. Schmp. 137,5 bis 138°. In heissem Benzol leicht mit blauvioletter Fluorescenz löslich. Dasselbe scheint noch in anderen tiefer schmelzenden Modificationen zu existiren.

Verf. haben ferner aus gleichen Gewichtstheilen  $\alpha$ -Naphthol und Paraphenylendiamin das  $\alpha$ -Naphthyl-p-phenylendiamin gewonnen. Schmp. 80,5 bis 81°, siedet (12 mm) bei 275 bis 280°. Nicht sehr verdünnte saure Lösungen des Chlorhydrates werden durch Eisenchlorid in dunkeln Flocken gefällt, verdünnte Lösungen färben sich zuvor intensiv blauviolett, bei starker Verdünnung rothviolett; mit salpetriger Säure bez. Salpetersäure in conc. Schwefelsäurelösung gelblich-grün, dunkelgrün, dann graublau.

$\alpha$ -Dinaphtyl-p-phenylendiamin wurde aus 1 Molekül Paraphenylendiamin und der reichlich doppelt molecularen Menge  $\alpha$ -Naphthol durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf schliesslich 290 bis 305° erhalten. Siedet unter 5 mm Quecksilber bei 355°; Schmp. 205,5°.

Endlich wurde aus  $\alpha$ -Naphthyl-m-phenylendiamin mit der vierfachen Gewichtsmenge  $\beta$ -Naphthol durch Erhitzen unter Luftausschluss auf schliesslich 365°  $\alpha\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamin erhalten. Schmp. 140°. Ferner auf ganz ähnliche Weise  $\alpha\beta$ -Dinaphtyl-p-phenylendiamin. Schmp. 204°. *Kr.*

#### P. Friedländer. Ueber die Umlagerung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole. (Berichte 32, 3528.)

Verf. bestätigt die von Gräbe (Ber. 32, 2876) gegebene Deutung der Bildung alkalilöslicher Producte bei der Behandlung von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure; die hierbei entstehenden Verbindungen, 4,5- bez. 4,8-Nitronitroso- $\alpha$ -naphthol, gehen durch Oxydation in 4,5- bez. 4,8-Dinitro- $\alpha$ -naphthol über. Beim Nitriren dieser Phenole entstehen Trinitrokörper, welche Wolle gelb anfärben. — 1,5-Diamino- $\alpha$ -naphthol spaltet bei der Einwirkung von Eisenchlorid eine Amino-Gruppe ab und bildet Aminonaphtochinon.

Anschließend beschreibt Verf. eine bequeme Methode zur Darstellung und Trennung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin und zur Gewinnung von 1,3,8-Trinitronaphtalin aus dem erstgenannten Product. *Kl.*

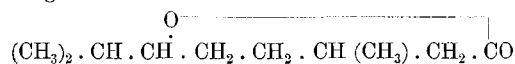
#### W. Koenigs. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf solche Chinolinderivate, welche eine Methyl- oder Methylengruppe in $\alpha$ - oder $\gamma$ -Stellung enthalten. (Berichte 32, 3599.)

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Chinolin- bez. Pyridinhomologe condensiren sich bekanntlich leicht mit gleichen Mol. der Aldehyde unter Bildung aldolartiger oder ungesättigter Producte. Von Ladenburg ist aber auch ein Condensationsproduct von 2 Mol.  $\alpha$ -Picolin mit einem Mol. Aldehyd hergestellt worden. Analoge Verbindung liefert nun auch Chinaldin und Lepidin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 150—160°. Die Verbindungen werden als Benzyliden-dichinaldin bez. -dilepidin,  $C_9H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_9H_6N)_2$ , bezeichnet. Erhitzt man Chinaldin bez. Lepidin mit Formaldehyd, so entstehen Aldolkörper. Lepidin reagirt mit zwei Formaldehydmolekülen und bildet ein Mono- und ein Dimethylol,  $C_9H_6N \cdot CH(CH_2OH)_2$ , Chinaldin vermag sogar 3 Formaline zu binden, wobei  $C_9H_6N \cdot C(CH_2OH)_3$  entsteht. — Benzyllepidin,  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , condensirt sich in analoger Weise mit einem Mol. Formaldehyd zu  $C_9H_6N \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Benzylchinaldin bildet neben einander das isomere Monomethylol und das Dimethylol,  $C_9H_6N \cdot C(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Ist im Chinaldin aber die  $\beta$ -Stelle besetzt, so tritt nur ein Aldehyd ein. — ms-Methylacridin verbindet sich wie Lepidin mit einem und 2 Mol. Formaldehyd zu den Methylolen,  $C_{13}H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  und  $C_{13}H_8N \cdot CH(CH_2OH)_2$ . Äthylacridin bildet ein Monomethylol. Die Lepidinderivate Cinchonin und Conchinin geben selbst nicht Methylole, wohl aber ihre Reductionsproducte, woraus vielleicht geschlossen werden kann, dass in den Chinabasen der Kern  $C_9H_6N \cdot CH(OH)C$  vorkommt. Papaverin reagirt mit einem Mol. Formaldehyd unter Wasseraustritt. *Kl.*

#### A. Bayer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

##### $\epsilon$ -Lactone. (Berichte 32, 3629.)

Bei der Oxydation von Menthon hat Oehler (Berichte 29, 27) 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure erhalten, welche bei der Reduction in 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot \overset{*}{CH}(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{CH}(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$  übergeht. Bei der Destillation im Vacuum spaltet diese Säure Wasser ab und geht in das  $\epsilon$ -Lacton



über, ein vollständiges Analoges der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone. Das flüssige Product erstarrt in der Kältemischung, schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise; der fest gebliebene Antheil schmilzt bei 47°, der Rest ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Beide stellen stereoisomere Modificationen der oben angegebenen Form dar. Sowohl das Gemisch wie die isolirten Isomeren drehen nach links. Beim Kochen mit Natronlauge erhält man aus dem bei 47° schmelzenden Lacton eine bei 65° schmelzende 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure, aus dem flüssigen Lacton wurde eine ölförmige stereoisomere Säure gewonnen. Bei der Oxydation liefern beide Säuren dieselbe 2,6-Dimethyl-octan-3-olsäure vom Schmp. 97°. Da bei der Oxydation die Stereoiso-

merie verschwindet, so scheint dieselbe von dem mit der Hydroxylgruppe verbundenen asymmetrischen C-Atom hervorgerufen zu sein. *Kl.*

## Physiologische Chemie.

**Y. Henderson.** Zur Kenntniss des durch Säuren abspaltbaren Stickstoffs der Eiweisskörper. (Z. f. physiolog. Chem. 29, 47.)

Die Menge des Stickstoffs, der aus Eiweisskörpern beim Kochen mit Säuren in Form von Ammoniak abgespalten werden kann, ist wesentlich abhängig von der Säureconcentration und der Kochdauer. *Gt.*

**E. Friedmann.** Ueber die Bindungsweise des Stickstoffs in primären Albumosen. (Z. f. physiolog. Chem. 29, 51.)

Zur Bestimmung des locker gebundenen Stickstoffs destillierte Verf. die Albumosen im Vacuum (bei 35°) mit Alkali und fing das übergehende Ammoniak in titrirter Säure auf. Zuerst wurde mit Magnesia destillirt; danach, als kein Ammoniak mehr abgespalten wurde, noch mit Kalk, wobei noch weitere namhafte Ammoniakmengen erhalten wurden. Die Destillation muss mehrere Tage fortgesetzt werden. Verf. erhielt aus

	Durch Magnesia abspalt- baren N	Nach der Destillation mit Magnesia durch Kalk abspaltbaren N	Summe des locker gebundenen Stickstoffs
	Proc.	Proc.	Proc.
Protoalbumose	1,82	8,03	9,85
Heteroalbumose	5,99	1,04	7,03

Ferner wurden die bei 105° getrockneten Albumosen 5—6 Stunden mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr bis auf 130° erhitzt. In der braunen Zersetzungsflüssigkeit wurde der Stickstoff im ungelösten Antheil, in dem durch Phosphorwolframsäure fällbaren (Basen-Stickstoff) und in dem nicht fällbaren Antheil (Säure-Stickstoff) bestimmt. Es ergab sich:

	Unlös- licher N	Ba- sen-N	Säure- N	Sum- me	Direct be- stimmter Gesamt-N
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Protoalbumose	0,25	5,24	11,24	16,73	16,85
Heteroalbumose	0,36	6,27	10,03	16,66	16,89

*Gt.*

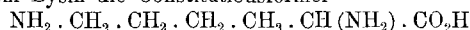
**W. H. Thompson.** Die physiologische Wirkung der Protamine und ihrer Spaltungsproducte. (Z. f. physiolog. Chem. 29, 1.)

Verf. untersuchte die Wirkungen, welche die Protamine, die einfachsten Eiweisskörper, die von Miescher und von A. Kossel aus den männlichen Geschlechtsorganen gewisser Fische erhalten wurden, bei directer Einführung in die Blutbahn auf den Organismus ausüben. Sie besitzen deutlich giftige Wirkung. Sie erniedrigen den Blutdruck stark, verzögern die Blutgerinnung, vermindern die Zahl der im Kreislauf anwesenden Leukocyten und üben endlich einen eigenthümlichen Einfluss auf die respiratorischen Functionen aus. Wenn die Protamine durch Hydrolyse in Protone übergeführt werden, so sind die giftigen Eigenschaften sehr vermindert. Die letzten Spaltungsproducte der Protamine, die Hexonbasen (Arginin, Histidin und Lysin), sowie der neben diesen bleibende, chemisch noch nicht völlig bekannte

Rückstand, besitzen überhaupt keine giftigen Eigenschaften. *Gt.*

**A. Ellinger.** Zur Constitution des Lysins. (Berichte 32, 3542.)

Für das von Drechsel als Spaltungsproduct des Caseins, dann auch aus allen daraufhin untersuchten Eiweisskörpern erhaltene Lysin hat der Entdecker die Bruttoformel  $C_6H_{14}N_2O_2$  ermittelt. Wegen der Ähnlichkeit des Lysins mit dem von Jaffé gewonnenen und von ihm als Diamidovaleriansäure charakterisirten Ornithin hielt er das Product für Diamidocaprinsäure. Verf. sucht für diese Ansicht den Beweis zu erbringen, indem er das Lysin faulen liess. Ornithin liefert bei der Fäulniss Tetramethylendiamin; Lysin müsste daher, wenn es die dem Ornithin homologe Diamidocaprinsäure darstellte, unter gleichen Bedingungen Pentamethylendiamin geben. Letztere Base wurde in der That aus Lysin verschiedener Herkunft wiederholt erhalten und durch Benzoylverbindung, Pikrat und Quecksilberdoppelsalz charakterisirt. Verf. ertheilt daher dem Lysin die Constitutionsformel



mit Vorbehalt bezüglich der Stellung der Carboxylgruppe. *Kl.*

**V. Arnold.** Ein Beitrag zur Spectroskopie des Blutes. (Z. f. physiolog. Chem. 29, 78.)

Bisher kannte man von dem Hämatin nur das Spectrum in alkalischer und in saurer Lösung; in neutraler Lösung konnte es bislang nicht untersucht werden, weil geeignete Lösungsmittel nicht bekannt waren. Nun beobachtete Verf., als er eine alkoholische, stark mit Kalilauge versetzte Hämatinlösung neutralisirte, dass im Moment des Eintritts der neutralen Reaction die braune Farbe der Lösung in Roth überging, zugleich aber das Hämatin nur theilweise ausgefällt wurde, zum grossen Theil dagegen in (neutraler, alkoholischer) Lösung blieb. Erst durch stärkere Verdünnung mit Wasser wurde es völlig ausgefällt. Die erhaltene Lösung zeigt bei geeigneter Verdünnung ein charakteristisches Absorptionsspectrum, bestehend aus zwei, zwischen D und b liegenden Bändern. Dieselben sind im Vergleich mit denen des Oxyhämoglobins deutlich gegen das violette Ende verschoben; ihre genaue Lage ist  $\lambda$  576—555 und  $\lambda$  545—518. *Gt.*

**E. Abderhalden.** Die Resorption des Eisens, sein Verhalten im Organismus und seine Ausscheidung. (Z. f. Biol. 39, 113.)

Verf. stellte Versuche mit Eisen in anorganischer Bindung und in organischer Bindung an. Er benutzte Eisenchlorid bez. Hämatin und Hämoglobin; die Dosis entsprach den bei der Eisentherapie des Menschen gemachten Erfahrungen. Als Versuchsthiere dienten Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Hunde und Katzen. Das per os verabreichte Eisen wurde in allen untersuchten Formen resorbiert. Der Nachweis der Resorption geschah durch mikrochemische Prüfung der Organtheile der getödteten Thiere; eine Grünfärbung bis Schwarzfärbung mit Schwefelammonium bewies die Aufnahme von Eisen. Selbstverständlich wurden stets Parallelversuche mit Thieren unter gleicher Ernährung aber ohne Eisengabe angestellt. Eisen-

resorption wurde auch dann beobachtet, als die Thiere neben ihrer Eisenchloriddosis nur eine absolut eisenfreie Nahrung (Pferdeblutserum) erhielten. Damit ist bewiesen, dass das „anorganische“ Eisen als solches zur Resorption gelangt, und nicht etwa nur eine günstige Disposition zur Resorption von organischem Nahrungseiweiss schafft, wie noch immer von einigen Seiten angenommen wird.

Der Ort der Resorption ist das Duodenum, derjenige der Ausscheidung der Enddarm (Coecum, Colon und Rectum). Als Ablagerungsstätten des resorbierten Eisens erwiesen sich hauptsächlich die Milz, die Leber und das Knochenmark; erst in zweiter Linie kommt das Muskelsystem in Betracht. *Gt.*

#### M. Krüger. Über den Abbau des Caffeins im Organismus des Kaninchens. (Berichte 32, 3336.)

Während bei der Verfütterung von Caffein an Hunde Theophyllin (1,3 Dimethylxanthin) und 3-Methylxanthin gebildet werden, entsteht im Kaninchen, wie im menschlichen Körper, Paraxanthin (1,7 Dimethylxanthin), Heteroxanthin und 1-Methylxanthin. — Nach den bisherigen Versuchen wird im Hundeorganismus die 7-Methylgruppe der methylirten Xanthine leichter angegriffen als die 3-Methylgruppe, während beim Kaninchen umgekehrt die 3-Methylgruppe leichter als das 7-Methyl eliminiert wird.

*Kl.*

## Patentbericht.

### Klasse 8. Bleichen, Färben, Zeugdruck und Appretur.

**Neuerung im Beizen thierischer Gespinnstfasern.** (No. 108 847. Vom 28. September 1898 ab. Otto Paul Amend in New-York.)

Vorliegende Erfindung besteht darin, dass man die Faser mit einem freie Chromsäure enthaltenden Bade bei gewöhnlicher Temperatur, ohne das bisher übliche Kochen, behandelt und darauf die auf der Faser befindliche Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit geeigneten Mitteln reducirt. Die Stärke des Chromsäurebades kann erheblich wechseln. Eine 5-procentige Lösung hat sich als vorthellhaft erwiesen, jedoch kann auch eine schwächere Lösung, z. B. eine  $\frac{1}{30}$ -procentige Lösung, benutzt werden. Die Faser kann in dem Bade eine halbe bis eine ganze Stunde verbleiben. Das Verfahren besitzt folgende fünf wichtige technische Erfolge gegenüber dem allgemein gebräuchlichen Chrombeizverfahren: 1. Ersparniss an Brennstoff. 2. Ersparniss an Farbstoff. 3. Verbesserung der Färbungen. 4. Ersparniss an Fasergewicht. 5. Steigerung in Faserqualität.

*Patent-Anspruch:* Verfahren, thierische Fasern mit Chromsäure zu beizen, dadurch gekennzeichnet, dass man bei gewöhnlicher Temperatur freie Chromsäure auf die Faser einwirken lässt und diese sodann bei gewöhnlicher Temperatur mit Reduktionsmitteln behandelt.

**Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser.** (No. 108 945. Zusatz zum Patente 103 575 vom 10. Juli 1896. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Die nach dem Hauptpatent 103 575<sup>1)</sup> hergestellte Druckpaste verändert sich allmählich und ist daher für die Zwecke, welche eine lange Zeit hindurch unverändert sich haltende Druckpaste erfordern, nicht verwendbar. Es ist nun gelungen, durch eine Abänderung der Arbeitsbedingungen das Verfahren auch für solche Zwecke nutzbar zu machen. Erfinder setzt das alkalisch wirkende

Mittel nicht der Druckpaste zu, sondern präparirt den zu bedruckenden Stoff mit demselben und bringt auf diese Weise die Zwischenproducte erst auf der Faser mit den die Farbstoffbildung bewirkenden Substanzen in Berührung.

*Patent-Anspruch:* Abänderung des durch Patent 103 575 geschützten Verfahrens zur Erzeugung von blauen, beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen auf der Faser gemäss dem durch Patent 83 046 und dessen Zusätze geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man, statt die Oxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit schwach alkalisch wirkenden Salzen, wie Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Chromoxydsalzen, aufzudrucken oder aufzuklotzen, hier die alkalisch wirkenden Salze für sich gesondert auf die Faser bringt, indem man entweder die Stoffe zunächst mit diesen Mitteln imprägnirt und dann mit den Oxyindophenolthiosulfosäuren zusammen mit den Chromoxydsalzen überdrückt oder überklotzt oder umgekehrt verfährt.

**Erzeugung der Tannin-Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser.** (No. 108 779. Zusatz zum Patente 103 921 vom 1. März 1898. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Ein Theil der nach dem Verfahren des Patents 103 921 aus den Nitrosoverbindungen secundärer und tertiärer aromatischer Basen in Combination mit Phenolen oder Aminen als Tannin-Antimon- oder Chromlacke auf der Faser erzeugten Chinonimid-Farbstoffe widerstehen der Einwirkung kochender neutraler oder alkalischer Seifenlösungen nicht in dem für gewisse Artikel geforderten Maasse, indem durch die Alkaliwirkung die Farblacke gespalten und in helle unscheinbare Substanzen übergeführt werden. Diesem Uebelstande kann wirksam begegnet werden durch die Verwendung der Monoalkyläther verschiedener Phenole, insbesondere des Dioxynaphtalins 2.7 und des Resorcins. Man gewinnt diese Monoalkyläther durch Umsetzung der genannten Phenole mit Alkylhalogenen.

*Patent-Anspruch:* Der Ersatz des in Anspruch 2 des Patents 103 921 angeführten Dioxynaphtalins 2.7 und 2.6 oder des Resorcins

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 865.