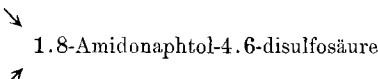


stoff, dessen Echtheitseigenschaften an die der Alizarinfarbstoffe erinnern.

#### Primäre Disazofarbstoffe.

Nach Kalle & Co. (D.R.P. 110 711 und franz. Patent 291 316) enthalten die bisher aus Amidonaphtholdisulfosäuren dargestellten primären Disazofarbstoffe nur in dem Amidonaphtholkern auxochrome Gruppen; die bislang für die Darstellung derartiger Disazofarbstoffe verwendeten Diazoverbindungen leiten sich theils von unsubstituierten Aminen, theils von Amidoderivaten ab, in denen die Substitutionsgruppen indifferent oder ausschliesslich salzbildend sind. Die genannte Firma hat nun gefunden, dass sie für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 1 . 8 - Amidonaphthol-4 . 6-disulfosäure auch solche Diazoverbindungen anwenden kann, welche sich von auxochromhaltigen Aminen ableiten, wie Nitroamidophenol, Nitroamidophenolsulfosäuren und Pikraminsäure. Derartige Disazofarbstoffe, welche also ausser in dem Amidonaphtholkern auch in den Diazocomponenten auxochrome Gruppen enthalten, sind besonders befähigt, beim Nachchromiren Lacke zu liefern. Kalle & Co. beschreiben in ihren Patenten folgenden Farbstoff:

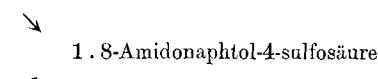
$\alpha$ -Naphtylamin



Pikraminsäure

und bemerken, dass an Stelle von Pikraminsäure auch Nitroamidophenol und Nitroamidophenolsulfosäuren verwendet werden können. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation beschrieb schon früher (franz. Pat. 272 199) folgenden Farbstoff:

$\alpha$ -Naphtylamin



Pikraminsäure

und bemerkte, dass an Stelle von Pikraminsäure ausser Anderem auch Nitroamidophenol verwendet werden kann.

Die Farbstoffe Kalle & Co.'s unterscheiden sich mithin von den aufgeführten Disazofarbstoffen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation durch ein Mehr einer Sulfogruppe.

Wie im Vorstehenden, so sind es auch im Allgemeinen nur die 1 . 8 - Amidonaphthsulfosäuren, die für die Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Amidonapholsulfosäuren überhaupt technisch in Betracht kommen. L. Cassella & Co. (franz. Pat. 289 693) machen indessen darauf aufmerksam, dass auch die 2 . 3 - Amidonaphthol-6-sulfosäure mit 2 Mol. der gleichen oder zweier verschiedener Diazoverbindungen zu werthvollen schwarzen, alkali- und lichtechten primären Disazofarbstoffen verbunden werden kann. Als Diazocomponenten kommen hier nur  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtylaminmonosulfosäuren in Frage; die aus anderen Diazoverbindungen und 2 . 3 - Amidonaphthol-6-sulfosäure resultirenden Disazofarbstoffe sind ohne Bedeutung. Für die Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus Periamidonapholsulfosäuren sind bekanntlich die mannigfältigsten Diazoverbindungen verwendbar.

[Schluss folgt.]

#### Der Guttmann'sche Kugelthurm als Reactions- und Absorptionsthurm.

In meinen unter obigem Titel in Heft 6 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ abgedruckten Aufsatz hat sich leider ein Rechenfehler eingeschlichen, den zu berichtigten ich nicht unterlassen möchte. Auf Seite 133 zweite Spalte Zeile 22 bis 26 von oben ist zu lesen:

„nur  $\frac{1}{3}$  auf jede Kugel entfällt, also  $\frac{6.198}{3} = 396$  qmm und dies beträgt

für 625 Kugeln = 247 500 qmm  
hierzu die Oberfläche der Löcher = 196 350 ,

Zusammen 443 850 qmm

oder 2,26 mal so viel als der Querschnitt des 500 mm Eintrittsrohres.“

*Rudolf Heinz.*

## Sitzungsberichte.

### Sitzungen der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse vom 24. Januar und 7. Februar 1901.

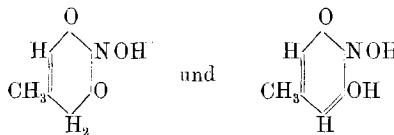
Sitzung vom 24. Januar. Prof. Goldschmidt legt eine im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Hans Meyer: Über Säurechloride der Pyridinreihe vor, in welcher die bisher unzugänglichen Chloride der Picolinsäure, Nicotinsäure und Iso nicotinsäure, sowie der Cinchoninsäure beschrieben und eine ausserordentlich glatt verlaufende Reaction zu ihrer Darstellung angegeben werden. Der Ver-

fasser behält sich das weitere Studium der Pyridincarbonsäurechloride und ihrer Derivate vor.

Prof. Skraup legt folgende sieben Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Grazer Universität vor. 1. Zur Kenntnis der Glycose, von Arlt, in der gezeigt wird, dass Phosphor pentachlorid auf Pentacetylglucose (Schmp. 111°) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt reagiert, wobei eine gut krystallisirende Verbindung entsteht, die mit der Acetochlorhydrone isomer oder vielleicht identisch ist. Bei den Versuchen, das Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen, entstand

nicht das gesuchte Acetat einer Methylpentose, sondern das Hexoseacetat vom Schmelzpunkt 130°, welches leicht in die stabilere Modification, welche bei 111° schmilzt, übergeht. Auf dem Wege über die Acetochlorhydrone ist somit die Umwandlung umkehrbar.

2. Über die Constitution des Mononitrosoorcins, von Henrich. Das Studium des Methyläthers des Nitrosoorcins hat ergeben, dass dem Mononitrosoorcin die Formel eines Orthotolchinonoxims zukommt. Den beiden Modificationen des Nitrosoorcins werden folgende Formeln ertheilt:

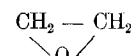


Ferner fünf Arbeiten über die Cinchonin-gruppe: 3. Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure, und 4. Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin mit Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen, von Skraup, in denen die Verhältnisse der Reactionen quantitativ studirt wurden. 5. Notiz über das Tautocinchonin und 6. Über dem Nichin analoge Basen aus Cinchonin, von Langer, in denen nachgewiesen wird, dass das Tautocinchonin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Cinchotin und Allocinchonin ist, sowie das δ-Cinchonin, welches aus Hydrobrom- resp. Hydrojodcinchonin durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entsteht, näher studirt wird. 7. Über das Allocinchonin, von Hlavnicka, in welcher Arbeit die Beziehungen des Allocinchonins zu den isomeren Alkaloiden, welche ebenfalls durch Isomerisation des Cinchonins entstehen, festgestellt werden. Hierbei wurde durch die Reactionsfähigkeit mit Phenylisocyanat der Nachweis einer Hydroxylgruppe erbracht.

Sitzung vom 7. Februar 1901. Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung, in welcher er die Resultate der Arbeiten über Aldehydcondensationen, welche von ihm und seinen Schülern ausgeführt wurden, zusammenfasst. Die Condensation zweier Aldehydmoleküle verläuft immer derart, dass ein Wasserstoffatom, welches an jenem Koblenstoff steht, der die CHO-Gruppe trägt, an den Sauerstoff der Aldehydgruppe eines zweiten Aldehydmoleküls tritt. Ist die CHO-Gruppe mit der Gruppe CH<sub>2</sub> verbunden, so bildet sich zunächst ein Aldol, das bei energischerer Einwirkung condensirender Mittel unter Wasserabspaltung in einen ungesättigten Aldehyd übergeht. Wenn die CHO-Gruppe mit einer >CH-Gruppe verbunden ist, so entsteht zwar das Aldol, nicht aber der ungesättigte Aldehyd. Wenn hingegen der Kohlenstoff, an dem die CHO-Gruppe steht, mit keinem Wasserstoff verbunden ist, so tritt keine Condensation ein, sondern es entstehen gleiche Mengen der entsprechenden Säure und des Alkohols, wie dies vom Benzaldehyd bereits bekannt ist. Die verschiedenen condensirenden Agentien wirken hier ziemlich gleichartig und ordnen sich ihrer Stärke nach folgendermaassen:

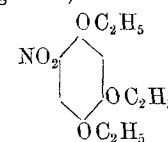
Am schwächsten wirken die Salze organischer Säuren, stärker die Bicarbonat-, Carbonate, am energischesten die Ätzalkalien.

Ferner überreicht Prof. Lieben eine in seinem Laboratorium von Granichstädtten und Werner ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Zinkäthyl auf verschiedene Sauerstoffverbindungen. Während die Einwirkung von Zinkäthyl auf Körper, welche die Hydroxyl- oder die Carboxylgruppe enthalten, genau studirt ist, liegt noch keine planmässige Untersuchung über Verbindungen mit Brückensauerstoff vor. Es wurden daher folgende Körperflassen untersucht, bei denen der Sauerstoff zwei Kohlenstoffatome verbindet: Säureanhydride, Lactone, Oxyde. Die Säureanhydride reagiren mit ihrer CO-Gruppe unter Bildung von Ketonen, Rückbildung von Säure und Entwicklung von Äthan. Oxyde, wie das Äthylenoxyd

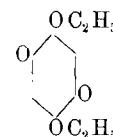


das Oxyd des Isobutyraldehydes, das Phenyleneoxyd, wirken auch bei höherer Temperatur nicht ein. Nachdem festgestellt wurde, dass Paraldehyd ebenfalls mit Zinkäthyl nicht reagiert, lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass jene Formel für Paraldehyd die richtige ist, bei der die Sauerstoffatome brückenartig angeordnet sind. Lactone, wie das Butyrolacton und Isovalerolacton, werden von Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zunächst nicht angegriffen, erst bei höherer Temperatur finden secundäre Reactionen statt, indem sich je zwei Moleküle des Lactons unter Wasseraustritt mit einander verbinden.

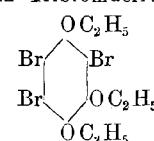
Derselbe überreicht eine Arbeit von Brezina aus dem I. chemischen Laboratorium der Wiener Universität: Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläther. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf das nach Thiele erhaltenen Triacetoxyhydrochinon entsteht neben anderen Producten der Oxyhydrochinontriäthyläther. Durch Salpetersäure wird er in das Mononitroderivat übergeführt, dessen Stellung



durch Reduction und darauffolgende Oxydation des Amidokörpers zu einem Diäthoxychimon erwiesen wurde, für welches die Stellung



bereits bewiesen ist. Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung entsteht aus dem Triäthyläther ein Monobromderivat, welches durch Einwirkung von weiterem Brom in Eisessiglösung in der Wärme in ein Tribromderivat

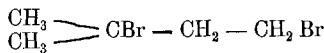


übergeht. Durch Nitrirung des Monobromderivates entsteht nicht ein Nitrobromderivat, sondern es entsteht der Nitrooxyhydrochinontriäthyläther, welcher durch directe Nitrirung des Triäthers erhalten wurde, so dass hier ein glatter Ersatz von Brom durch die Nitrogruppe vorliegt.

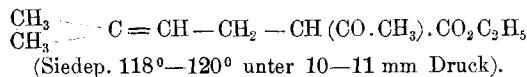
F. K.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 11./24. Januar 1901.**

W. Ipatieff macht Mittheilung über die Wirkung von Hemdimethyltrimethylenbromid



auf Natriumacetessigester. Als Hauptproduct bekommt man den Ester:



Durch Einwirkung von Baryt auf den Ester wurde ein mit dem natürlichen Methylheptenon, dessen Constitution von Tiemann und Semmler festgestellt ist, identisches Product erhalten.

Derselbe Forscher hat die Wirkung von Natriummalonsäureester auf ungesättigte Dibromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Br}_2$  studirt. Aus dem Isoprendibromid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  wurde bei dieser Reaction ein Ester vom Siedep. 118°—123° unter 10 bis 11 mm Druck erhalten. Die entsprechende Säure (vom Verf. Isoprensäure genannt) ist kolloidal, schmilzt gegen 115°, hat der Analyse nach die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ , ist aber polymerisiert. Sie addirt Brom, wird von Permanganat oxydirt, löst sich nicht in Chloroform und Äther, wohl aber in Wasser und Eisessig. Ihre Salze sind amorph.

W. Ipatieff berichtet weiter über eine neue Darstellungsmethode von Aldehyden aus den primären Alkoholen. Beim Durchleiten der Dämpfe von Isoamylalkohol durch ein bis zur Kirschrothgluth erhitzes Eisenrohr entstehen ein Gasgemisch und eine Flüssigkeit. Das erstere besteht aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die zweite in der Hauptmenge (bis 80 Proc.) aus Isovaleraldehyd. Isobutylalkohol verhält sich dem Isoamylalkohol analog, indem er unter denselben Bedingungen Isobutyraldehyd liefert. Die Ausbeute beträgt 40 Proc. der angewandten Menge des Alkohols. Im Eisenrohr bleibt etwas Kohle. Aus Äthylalkohol bekommt man bei diesem Verfahren neben einer beträchtlichen Menge von Acetaldehyd und Gase eine Flüssigkeit, die bei 80°—95° siedet, in Wasser schwer löslich ist und ammoniakalische Silberoxydlösung reducirt. Es verläuft also die Reaction im Eisenrohr ganz anders als bei derselben Temperatur im Glasrohr: im letzten Falle bekommt man aus Äthylalkohol  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  (Jahn, B. B. 18, 987). Der Verf. glaubt, dass es sich hier um eine Contactwirkung

von Eisen oder Kohle bei der hohen Temperatur handelt.

D. Konowaloff berichtet über die Dissociation der festen Körper. Der Verf. beschreibt die dynamische Methode, deren er sich bedient hat. Die Körper wurden fein pulverisiert und, um das Zusammenbacken des Pulvers zu verhindern, mit gechlüpter Kieselsäure gemischt. Letztere ist sehr hygroskopisch; der Verf. hat eine Formel zur Berechnung der Tension des Wasserdampfes, welcher von Kieselsäure abgegeben wird, aufgestellt und dieselbe durch Versuche bestätigt. Es wurde die Dissociation von  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei 80° und 100° untersucht. In einer Reihe von bis jetzt erschienenen Arbeiten wird die Sache so dargestellt, dass die Dissociationsspannung für eine gewisse Verbindung constant bleibt und beim Übergang in eine andere sich sprunghweise ändert. Der Verf. aber findet, dass diese Spannung allmählich zu fallen anfängt, noch bevor alles dem Hydrat entsprechende Wasser sich ausgeschieden hat. Die Dissociationscurve fällt noch etwas weiter, bildet ein Minimum und steigt dann steil, um wieder — schon für ein anderes Hydrat — constant zu werden. Die Minima entsprechen bestimmten Verbindungen, kommen aber auch verschoben vor. Durch Entstehung solcher Minima erklärt der Verf. die bekannte Erscheinung, dass die letzten Spuren von Wasser sich ganz besonders schwer abscheiden lassen. Die Curven sind also denen ähnlich, welche man theoretisch für die Zustände zwischen Gase und Flüssigkeit annimmt. Nur ist es hier, der Trägheit des festen Zustandes wegen, leichter, den aufsteigenden Theil der Isotherme zu realisiren; allerdings entspricht dieser Theil auch hier einem labilen Zustande. Der Verf. glaubt, dass eben diese labilen Zustände solche Erscheinungen, wie das Zusammenbacken der dissociirenden Körper, hervorrufen. Auch das Festwerden der Thongegenstände beim Brennen oder des Kalkmörtels kann ebenso erklärt werden. Aus einem dissociirenden Hydrat können verschiedene Produkte entstehen: der Verf. hat aus  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  einerseits direct  $\text{Cu SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , andererseits  $\text{Cu SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erhalten.

In W. Plotnikoff's Namen wird über eine Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff berichtet. Bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in  $\text{CS}_2$ , oder von  $\text{CS}_2$  auf eine Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in Brom, geht die Reaction heftig vor sich, und es resultiert ein fester Körper  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$ , welcher beim Zersetzen mit Wasser ein dunkelrothes Öl  $\text{CS}_2 \cdot \text{Br}_4$  liefert, das leicht in ein kry stallinisches Trithiobromid  $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}$  übergeht.

W. Busnikoff hat die specifischen Gewichte der ternären Mischungen von Äther, Alkohol und Wasser studirt und eine Methode gefunden, nach dem spec. Gew. der Mischung ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

S.