

wegung auffaßt. Ich bin der Ansicht, daß, bei den im Weltall von verschiedenen Forschern vorausgesetzten Zuständen, aus der Umwandlung der ursprünglich geradlinigen Bewegungen unmöglich Weltkörpersysteme entstehen können, wie jene, welche man in den Atomen und Molekeln mutmaßt. Es bestehen hingegen keine Bedenken, die Umwandlung kreisender Bewegungen in geradlinige anzunehmen, so daß ich mich zum Schlusse gedrungen fühle, daß die kreisende Bewegung, die wir sowohl im unendlich Großen als im unendlich Kleinen als die allgemeine Form konstatieren können, die ursprüngliche sein muß. Diese kreisende Form ist aber gleichzeitig diejenige, in welcher sich eine eventuelle Eigenkraft der Körper betätigen müßte.

Die Eigenkraft der Urteilchen müßte als ein absoluter Wert aufgefaßt werden, der indessen nur relativ umgesetzt werden könnte, weil ja eine Ursache zur Verschiedenheit der Kraftäußerungen von jeher im Weltall tätig war. Aus diesen Unterschieden mußten Druck und Agglomerationen entstehen, bei welchen ein Teil der Materie in relativ passive Zustände übergeführt wurde.

Ich fasse also den Äther und seine Agglomerationsstufen, die Atome, Molekeln, als mechanische Formen auf, die sich in den Zellen zu wundervollen Uhrwerken kombinieren. Die Schwierigkeiten, den Mechanismus dieser letzteren festzustellen, liegt darin, daß jeder Teil derselben selbsttätig ist, und daß wir selbsttätige Mechanismen noch nicht experimentell beobachten konnten. Die chemischen Eigenschaften der Stoffe wurden bisher aus relativ homogenen Zusammensetzungen gefolgert, in welchen eine große Anzahl gleichartiger Molekeln zusammenleben, welche sich auf eine selbe Kraft wie auch auf identische Schwingungsphasen ausgleichen müssen, während beim Zusammenleben verschiedenartiger Molekeln die Kraft und die Schwingungsphasen verschieden sind, und eine Molekel also in eine solche gelangen kann, bei welcher sie ins Übergewicht gegen benachbarte kommt; bei solcher Gelegenheit können die Einzelteile der Molekel dann auch wieder neue Verbindungen eingehen; später können dann andere Arten ihrerseits ins Übergewicht kommen, und so erblicke ich in dem Zusammenleben verschiedener Molekelarten eine

Genossenschaft, welche jedem Gliede gestatten soll, wechselweise den größtmöglichen Anteil von Eigenkraft zu entwickeln, der mit der notwendigen Raumverteilung vereinbarlich ist.

Diese Genossenschaften sind ebensowohl ein Produkt langsamer Evolution wie die Zellenverbände, die Organismen. Das Ziel dieser Evolution konnte nur sein, das Leben der einzelnen Elemente so vielgestaltig und vollkommen wie möglich durch Gelegenheit zu möglichst kontinuierlichen und vielgestaltigen Umsätzen auszubilden. Die Betätigung derselben kann in vollkommener und jedem Mitglied gerecht werdender Weise jedoch nur erfolgen, wenn sie genau und progressiv einem Gesamtrhythmus eingefügt ist.

Ich fasse also das organische Leben als die Folge von Kombinationen auf, welche unter bestimmten Druckverhältnissen dadurch entstehen, daß die in den Zellen vorhandenen ungesättigten Stoffe neue Stoffe hereinziehen, mit ihnen in Umtausch treten; hieraus entstehen wieder neue Kombinationen, in deren Folge die eingeführten anorganischen Stoffe in einer genaueren, durch die spezifische Konstitution (die ich auf bestimmte Verhältnisse in der mineralischen Zusammensetzung zurückführe) geregelten Reihenfolge allmählich in organische Verbindungen und schließlich in Eiweiß übergeführt werden; dieses letztere zerfällt wieder, nachdem es gewisse Funktionen verrichtet, und bildet hierdurch teils Kerne für neue Eiweißmolekeln, teils die ungesättigten Verbindungen, die zur Hereinziehung, Umwandlung und Weiterbeförderung neuer Elemente nötig sind, darunter das Chlorophyll und die Blutkörperchen. Die von Herrn K u b i e r s c h k y kritisierten Zahlen sollen nur zeigen, wie dies ungefähr vor sich gehen könnte.

Ich gestatte mir noch beizufügen, daß ich nach gewissenhafter Prüfung der meinem Buche vorgeworfenen Fehler überzeugt bleibe, daß die Prüfung meiner Gesichtspunkte sich fruchtbar erweisen würde. Vorgekommene Unachtsamkeitsfehler mögen mir mit Rücksicht darauf verziehen werden, daß ich kein chemisches Lehrbuch schreiben, sondern eine „durch direkte Beobachtung der Natur und der Produktionsverhältnisse entwickelten Gedankengang skizzieren wollte“. (Einleitung S. VII.)

Referate.

II. 1. Metallurgie und Hüttenfach. Metallbearbeitung.

Herbert Haas. Über die Erzeugung von heißem Wind. (Eng. Min. Journ. 78, 1028—1030. 29./12. 1904.)

Verf. bespricht die früher verwendeten Vorrichtungen zur Erhitzung des Windes für Kupferschmelzöfen. Die Gase von Pyritschmelzöfen, die neben Stickstoff, SO_2 , SO_3 , geringe Mengen CO_2 , CO und O enthalten, sind zur Winderhitzung ungeeignet. Nach Erörterung der Vor- und Nachteile stehender und liegender Röhrenapparate beschreibt Verf. an der Hand einer Zeichnung die Einrichtung des von ihm konstruierten Winder-

hitzers. Derselbe besteht aus 4 Reihen mit je 7 Röhren, hat einen Fassungsraum von 7000 Kubikfuß; die Luft kann auf 300° erhitzt werden.

Ditz.

C. von Linde. Trocknung des Hochofenwindes mittels Kältemaschinen¹⁾. (Stahl u. Eisen 25, 3—14. 1./1.)

Verf. bespricht das neue Verfahren der Trocknung des Hochofenwindes mittels Kältemaschinen von G a y l e y. Nach Kennzeichnung der physikalischen Grundlage der Aufgabe werden die technischen Mittel für die Ausscheidung des

¹⁾ Vortrag, auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute gehalten.

Wasserüberschusses in Besprechung gezogen. Dieselben stehen in relativ großer Vollkommenheit, seit Jahrzehnten ausgebildet und erprobt, zur Verfügung. Die Gebläsearbeit vermindert sich für die gleiche Gewichtsmenge Luft, indem das spezifische Volumen durch die Abkühlung kleiner wird, und die Gewichtsmenge des erforderlichen Windes bei trockener Luft geringer ist als bei feuchter Luft. Nach der angegebenen Berechnung würde die vorgängige Abkühlung der Luft eine Verminderung der Kompressionsarbeit herbeiführen, welche mindestens das Doppelte der von der Kältemaschine verbrauchten Arbeit darstellt. Verf. bespricht die Anlagekosten einer Trockenanlage für 1000cbm Luft in der Minute und die Beträge für Abschreibung und Verzinsung. — In der folgenden Diskussion berichtet Weiskopf über seine Beobachtungen bei der Besichtigung der Anlage zur Trocknung des Gebläsewindes in Etna bei Pittsburg. Bei dem Verfahren, welches eine Verbesserung von ganz bedeutender Wichtigkeit ist, handelt es sich nicht um eine solche Trocknung, sondern um die Erzielung eines vollkommen gleichmäßigen Feuchtigkeitsgehaltes der Luft. Die Ursachen der großen Ersparnisse und der Vorteile liegen in der Vermeidung der großen Schwankungen im Wassergehalte der Luft und in dem günstigen Einflusse dieses Umstandes auf den Hochofengang. Durch die Versorgung des Hochofens mit einem physikalisch und chemisch möglichst gleichmäßig zusammengesetzten Luftgemenge wird jede Störung der Gleichgewichtssysteme, jede wärmebindende Reaktion möglichst vermieden. Weiskopf hält in Übereinstimmung mit anderen Fachgenossen das Verfahren für epochemachend. Lürmann findet in den Angaben von Gayley einige Widersprüche bezüglich der verminderten Leistung der Gebläsemaschinen und der wirklichen Kokersparris bei Verwendung von trockener Luft. Weiter äußert sich noch Osann zu dieser Frage. Im Anhang sind noch einige Ausführungen von Haedicke als Beitrag zu diesem Gegenstande angegeben. *Ditz.*

Bernhard Osann. Ist es vorteilhaft, den Hochofen-gebläsewind zu trocknen. (Stahl u. Eisen 25, 73—81. 15./1.)

Verf. ist der Ansicht, daß die Erfahrungen des Betriebes den Zahlenangaben Gayleys widersprechen, und versucht, dies rechnerisch zu beweisen. Bezüglich der Details der Berechnung muß auf das Original verwiesen werden. *Ditz.*

Trocknung des Gebläsewindes für den Hochofenbetrieb. (Stahl u. Eisen 25, 152—162, 213 bis 220. 1./2., 15./2.)

In Ergänzung der Mitteilungen über das Verfahren von Gayley bringt die Maschinenbauanstalt Humboldt-Kalk vier Schaubilder, welche die Einwirkung der Atmosphäre auf den Hochofenbetrieb zeigen. Aus denselben ist zu ersehen, welchen wechselnden Betriebsanforderungen die Kühlanlagen zum Trocknen des Gebläsewindes gewachsen sein müssen. — Die Mitteilung des Gayleyschen Verfahrens hat zu einer lebhaften Diskussion geführt. Conrad Zix bezweifelt die Möglichkeit einer 20%igen Kokersparris und einer Mehrerzeugung von 24% infolge der Ver-

wendung von trockenem Wind. Die Ursachen der günstigen Zahlen erblickt er in der Höhe der aufgewendeten Windmenge und in der Windpressung. W. Schidhammer bespricht die Angaben von Osann und Le Chatelier. Drees kommt durch eine Berechnung zu dem Resultate, daß die Verbrennungstemperatur mit vorgetrocknetem Winde bedeutend höher ist; der Wasserstoffgehalt reichert sich beim Betriebe mit trockenem Winde an, ist aber mindestens gleich hoch wie bei nassem Winde. Grabau kritisiert die Berechnungen von Lürmann. Der zum Zersetzen des Wasserdampfes erforderliche Mehraufwand von Koks beträgt nur 20,75 kg für 1 t Roheisen, entsprechend etwa 2,16%. Die durch Trocknung des Gebläsewindes erzielte Kokersparris ist praktisch ohne Bedeutung. Die Trocknung des Windes könnte sich aber als vorteilhaft erweisen, wenn dadurch die Blasenbildung, hervorgerufen durch den aus der Luftfeuchtigkeit gebildeten Wasserstoff, vermieden werden würde. Osann wendet sich gegen die Berechnung von Drees. A. Lindner berechnet die Verminderung der Gesteungskosten durch das Trocknen des Windes. Nach seiner Ansicht wird das Verfahren von Gayley in Deutschland kaum zur Einführung gelangen. *Ditz.*

Auguste J. Rossi. Über titanhaltige Eisenerze. (Eng. Min. Journ. 78, 501—502. 29./9. 1904.)

Verf. wendet sich auf Grund von Literaturangaben und seiner eigenen Erfahrung gegen die verbreitete Anschauung, daß ein Titangehalt der Erze, dieselben für die Verhüttung im Hochofen unbrauchbar mache. Die erhaltenen ungünstigen Resultate wären auf verschiedene andere Momente zurückzuführen. *Ditz.*

T. A. Rickard. Die Kupfergruben am Lake Superior. IX. X. XI. (Eng. Min. Journ. 78, 905—909, 945—950, 985—987. 8./12., 15./12., 22./12. 1904.)

In diesen sowie in mehreren vorangehenden Mitteilungen schildert der Verf. an der Hand zahlreicher Abbildungen die geologischen und bergmännischen Verhältnisse der Kupfergruben am Lake Superior, ferner die Aufbereitung und schließlich die hüttenmännischen Vorgänge. In der Charge sind durchschnittlich 60—70% Cu enthalten, außerdem schwere Gangart, die hauptsächlich aus Tonerdesilikat, CaO und Fe besteht. Der Schmelzprozeß besteht im Schmelzen und Raffinieren des mit Gangart verunreinigten Kupfers. Die Masse wird im Flammofen verschmolzen, die abfallenden Schlacken im Schachtofen auf Blockkupfer verarbeitet, letzteres wieder im Flammofen eingebracht. Die Flammofenschlacke enthält 12—18% Cu, die nach den Polen abgeschäumte Schlacke 25—30%. Letztere wird im Flammofen wieder mit aufgegeben. Die Schlacke vom Schachtofen enthält 0,6—0,75% Cu, meist in der Form von Metallkügelchen. Es ist dies ein recht günstiges Resultat. Das Feinkupfer gießt man in Barren, Platten, Blöcke, silberhaltiges Kupfer in Anodenplatten. *Ditz.*

T. J. Greenway. Die Vorbereitung von feinem Material für den Schmelzprozeß. (Eng. Min. Journ. 79, 73. 12./1.)

Verf. hat ein Verfahren ausgearbeitet, um die in Broken Hill abfallenden Aufbereitungsprodukte und Schlämme von silberhaltigem Bleiglanz zu brikettieren. Das feine Erz wird dadurch in harte Stücke umgewandelt, die ärmer an S und As sind, und gegen den Druck der Charge genügend widerstandsfähig sind. Man vermischt das feine Material mit 3—5% frisch gelöschtem Kalk und Wasser, so daß man eine noch formbare, halbfeste Masse erhält, welche in Mischmaschinen durchgeknetet wird, worauf in einer Presse Briketts hergestellt werden. Diese werden zunächst in Kilns gebrannt, wobei SO_2 entweicht, die Ziegel aber nicht zum Schmelzen kommen, sondern nur erhärten. Die Kosten des Verfahrens, welches auch für die Aufarbeitung anderer Schlämme angewendet werden kann, belaufen sich pro t auf ca. 4—6 M. *Ditz.*

J. M. MacLaren. Über die Goldwäscherei der Eingeborenen in Assam. (Eng. Min. Journ. 79, 224. 2./2.)

Verf. beschreibt die sehr primitive Arbeitsweise der Eingeborenen in Assam (Indien) bei der Goldwäscherei. Hat man eine rohe Prüfung des Flußbettes vorgenommen, so wird nach Entfernung der oberen, tauben Sandschicht das höher liegende Geschiebe an den Fluß gebracht und in schmalen Kanälen zwecks Anreicherung verwaschen. Das eigentliche Verwaschen erfolgt in einem großen, elliptisch geformten Trog. Der Apparat und die Arbeitsweise mit demselben wird näher beschrieben. Man erhält als Endprodukt Gold und schwere Konzentrate, welchen mittels Hg das Gold entzogen wird. Das Amalgam wird dann durch Erhitzen zersetzt. *Ditz.*

J. E. Clennell. Mangan in Cyanidlösungen. (Eng. Min. Journ. 78, 827. 24./11. 1904.)

100 ccm der Cyanidlösung werden mit 10 ccm konz. HNO_3 und 0,5 g PbO_2 versetzt und gekocht. Schon geringe Spuren von Mangan werden durch die eintretende Rotfärbung angezeigt. Für die quantitative Bestimmung wird auf 100 ccm eingedampft; man filtriert und vergleicht die Färbung von 50 ccm mit einem zweiten Meßbrohre, in welchem destilliertes Wasser durch tropfenweisen Zusatz von Permanganat auf den gleichen Farbenton gebracht wird. Für die Herstellung der KMnO_4 -Lösung löst man 0,1435 g KMnO_4 in 100 ccm Wasser, setzt 10 ccm konz. HNO_3 zu und verdünnt auf 1 l. 1 ccm der Lösung enthält 0,00005 g Mn. Die Manganbestimmung in Cyanidlösungen ist von Wichtigkeit, da das Mn bei der Goldextraktion störend wirkt. *Ditz.*

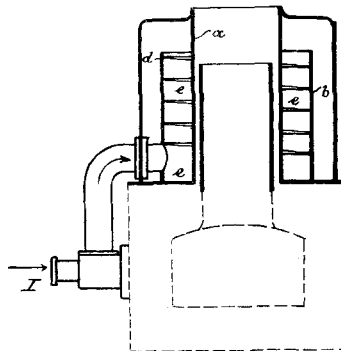
M. Vaygouny. Ein neues Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelsilber- und Golderze. (Eng. Min. Journ. 78, 1033—1035. 29./12. 1904.)

Die in Mexiko vorkommenden Schwefelsilber und Gold enthaltenden Erze lassen sich nach den üblichen Verfahren nicht gut verarbeiten. Verf. empfiehlt eine Laugerei mit Ferrichloridlösung, wobei ein Zusatz von NaCl von Vorteil ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{AgCl} + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$. Die angewandte Lauge enthielt 1—2% FeCl_3 , 15—20% NaCl, freie HCl und war mit Chlor gesättigt. Verf. beschreibt die von ihm unter verschiedenen Umständen durchge-

führten Versuche. Die Extraktion des Silbers kann beim Kochen in 2—3 Stunden, in der Kälte in 2—3 Tagen bis zu 95—97% erfolgen, während die Goldextraktion vom Chlorgehalte abhängig ist. Bei längerer Extraktionsdauer läßt sich das Silber vollständig gewinnen. Die Lauge läßt sich durch elektrolytische Ausscheidung des Silbers regenerieren. Die Resultate sind nicht sehr verschieden, ob man nun HCl oder H_2SO_4 anwendet. Verf. empfiehlt für die Elektrolyse die von Tomassi beschriebenen rotierenden Kathodenscheiben. Als Elektrodenmaterial erwies sich als vorteilhaft die Verwendung von Kohle oder Graphit. *Ditz.*

Vorrichtung an Bessemeröfen zur Ausnutzung der Wärme der Abgase für die Erhitzung des Windes. (Nr. 159 871. Kl. 18b. Vom 1./1. 1903 ab. Carl Raapke in Güstrow i. M.)

Patentanspruch: Vorrichtung an Bessemeröfen zur Ausnutzung der Wärme der Abgase für die Erhitzung des Windes, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem in wagerechter Lage arbeitenden Bessemerofen ein Gasabzugsrohr (a) vorgesehen ist, welches in eine Windkammer (c) geführt und von einem



schraubenförmigen Kanal (e) umzogen ist, so daß der durch den hohlen Schildzapfen zugeführte Wind vor dem Eintritt in den Ofen das erhitzte Abzugsrohr (a) umspült und dadurch erhitzt wird. —

Das Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß der Winderhitzer unter Vermeidung aller sonst üblichen Nebenvorrichtungen unmittelbar auf dem kippbaren Bessemerofen sitzt.

Wiegand.

Verfahren zur Verhüttung sandartiger oder mulmiger Eisenerze. (Nr. 159 909. Kl. 18a. Vom 5./5. 1903 ab. Jean Loewenthal in Heyrotsberge und Bernhard Lippert in Magdeburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verhüttung von Erzklein, Erzsand oder mulmigen Erzen, dadurch gekennzeichnet, daß das nach bekannten Verfahren mit Kohlenstaub vermischte, unter Zusatz von Chlormagnesium und Magnesit zu Briketts eingebundene Erz mit einer Mischung aus Sand und Salzen, insbesondere Abraumsalzen, in einen Schmelzofen eingesetzt wird, zum Zwecke der Bildung einer Schmelzmasse, welche die aus den Briketts stammenden schlackengebenden Bestandteile aufnimmt.

Die glasartig fließende Schmelzmasse nimmt die aus den Briketts sich entwickelnde Schlacke leicht auf und verliert ihren glasartigen Charakter durch die vorwiegend mechanische Beimengung in

der Regel nicht, da Masse und Schlacke gegeneinander in den meisten Fällen vollkommen indifferent sind, so daß ein Zusetzen des Schmelzofens nicht befürchtet zu werden braucht. Die Metalle werden infolge der Verhinderung von chemischen Verbindungen hervorragend rein abgetrennt.
Wiegand.

Verfahren zum Frischen von Roheisen im Herdofen durch Mischen des Roheisens mit einem im Ofen vorhandenen, Oxyde enthaltenden Einsatz. (Nr. 159 825. Kl. 18b. Vom 31./1. 1903 ab. The Talbot Continuous Steel Process Limited in Leeds [Engl.].)

Patentanspruch: Verfahren zum Frischen von Roheisen in einem Flammofen, dadurch gekennzeichnet, daß in das nach dem Abgießen eines Teiles des erzeugten Flußeisens in dem Ofen zurückbleibende flüssige Eisen so viele Oxyde eingetragen werden, daß dadurch ein überoxydiertes Bad entsteht, in welches das zu frischende Roheisen im geschmolzenen Zustande eingegossen wird. —

Nach der vorliegenden Erfindung wird das Metall des gereinigten Metallbades, bevor das unreine Metall eingelassen wird, überoxydiert, so daß, wenn das unreine Metall zugesetzt wird, der im überoxydierten Metall befindliche Sauerstoff schnell daraus entfernt wird, sich mit dem Kohlenstoff und den Metalloiden des zugesetzten Metalles verbindet, die schnell auf Kosten dieses Sauerstoffs verbrennen und hierdurch das Bad wieder in einen unoxydierten, aber gereinigten Zustand überführen. Darauf wird ein Teil des Metalles abgelassen und der zurückbleibende Teil wieder überoxydiert, bevor neue Mengen unreinen Metalls zugeführt werden.
Wiegand.

Verfahren zur Einführung von Aluminium in Flußeisen in Gegenwart von Wolfram. (Nr. 159 848. Kl. 18b. Vom 18./8. 1903 ab. Samuel Parfitt in Cardiff [Wales, Engl.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Einführung von Aluminium in Flußeisen in Gegenwart von Wolfram, dadurch gekennzeichnet, daß Flußeisen mit einem Kohlenstoffgehalt von höchstens 0,1% auf ein in feinsten Verteilung befindliches inniges Gemisch von Aluminium und Wolfram aufgegossen wird. —

Nach vorliegendem Verfahren soll Aluminium in verhältnismäßig großen Mengen in Flußeisen festgehalten werden, wodurch letzteres widerstandsfähiger gegen oxydierende Einflüsse und Säuren gemacht wird. Es kommt bei dem vorliegenden Verfahren auf den gleichzeitigen Zusatz eines Aluminium-Wolframingemisches an, da hierdurch größere Mengen von Aluminium in das Flußeisen eingeführt werden, als wenn, wie bekannt ist, zunächst Wolfram und dann erst Aluminium eingeführt werden.
Wiegand.

Gasofen zum Glühen von Blechen und anderen Gegenständen mit zwei parallelen, an ihren Enden durch abschließbare Querkänäle miteinander in Verbindung stehenden Heizkanälen. (Nr. 159 910. Kl. 18c. Vom 16./4. 1904 ab. Otto Müller in Karlshütte bei Friedek [Österr.-Schl.].)

Die Heizkanäle sind mit seitlich eingebauten Nischen und mit Schächten versehen, durch die mittels

Hauben oder Verbindungsrohren die Heizkanäle an jeder beliebigen Stelle je nach Bedarf mit dem Gaszuleitungsrohr oder mit dem Schornstein verbunden werden können, so daß beliebig große Teile des Heizkanals geheizt werden können. Durch Einführung der Luft und des Gases in die erwähnten Nischen findet in letzteren die heftigste Verbrennung statt, so daß die zu glühenden Gegenstände nur von den heißen Verbrennungsgasen bestrichen werden, aber keiner Stichflamme ausgesetzt sind. Hierdurch wird der Abbrand verringert. Auch wird dadurch, daß Gas und Wind erst an der Feuerstelle eingeleitet werden, jedes Vorbeistreichen von Gas und Luft an den bereits fertig geglühten und abkühlenden Blechstücken vermieden, so daß diese wie in einer Muffel langsam abkühlen können, wobei das Blech eine schöne blaue bzw. schwarze Farbe annimmt. Wegen der Einzelheiten der Einrichtung muß auf die Patentschrift verwiesen werden.
Karsten.

Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Darstellung von Reinkupfer unter Verwendung des Kupfersteins als Anodenmaterial in einem aus sauren Kupfersulfatlösungen bestehenden Elektrolyten. (Nr. 160 046. Kl. 40c. Vom 5./10. 1904 ab. Dr. Wilhelm Borchers in Aachen, Rudolf Franke in Eisleben und Dr. Emil Günther in Aachen.)

Patentanspruch: Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Darstellung von Reinkupfer unter Verwendung des Kupfersteins als Anodenmaterial in einem aus sauren Kupfersulfatlösungen bestehenden Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stein verwendet wird, der zuvor auf einen oberhalb 72%, aber möglichst in der Nähe von 78 bis 80% liegenden Kupfergehalt gebracht ist. —

Die angegebenen Grenzen des Kupfergehaltes sind insofern wichtig, als unter dieser Grenze die Schwierigkeiten der Elektrolyse so groß werden, daß ein lohnendes Arbeiten nicht mehr stattfinden kann. Ein Stein von unterhalb 72% Kupfer verarbeitet sich nahezu ebenso schlecht wie ein solcher von 15—20% Kupfer. Bei Steinen über 80% andererseits erhöhen sich die Vorbereitungskosten stark, ohne daß entsprechende Vorteile beim Elektrolysieren eintreten. Eine der Hauptschwierigkeiten bei derartigen Elektrolysierprozessen, die Schwefelablagerung an der Anode, ist bei Innehaltung der vorliegend angegebenen Konzentration verhältnismäßig wenig störend; bei der Benutzung einer Stromdichte von ungefähr 50 Amp. pro qm Kathoden-, bzw. Anodenfläche ist es möglich, die Badspannung auch nach Ablagerung ziemlich dicker Schwefelschichten meist noch unterhalb 1 Volt bei gewöhnlicher Temperatur und üblicher Laugenbewegung zu erhalten. Die Notwendigkeit und die Häufigkeit des Abstoßens der Schwefelablagerungen von der Anode hängen von den örtlichen Arbeitsverhältnissen usw. ab. Durch das vorliegende Arbeitsverfahren erreicht man die Vorteile, daß einmal das Verschmelzen von Kupferkonzentrationsstein (Spurstein) auf Rohkupfer fortfällt, also Elektrolytkupfer unmittelbar aus reichem Spurstein gewonnen wird, dann aber, daß die Entwicklung von der Vegetation schädlichen Gasen verhindert wird, und schließlich die größte Menge

des im Stein an Metall gebundenen Schwefels gewonnen werden kann. *Wiegand.*

Herstellung von Druckformen aus Walzzinkplatten. (Nr. 159 885. Kl. 151. Vom 8./5. 1904 ab. Dr. Otto C. Strecker in Darmstadt und Dr. Hans Strecker in Mainz.)

Patentanspruch: Die Verwendung von Platten aus elektrolytisch angeätztem Walzzink zur Herstellung von Druckformen. —


Das elektrolytisch gereinigte Walzzink ist zur Herstellung von Druckformen in zweifacher Hinsicht besonders geeignet, da sich einmal die Oberfläche der Zinkplatten leichter aufräumen und schleifen läßt, andererseits aber bei etwaigen Hochätzungen seichter geätzt werden kann, als dies ohne die vorgängige Abätzung mittels Elektrolyse möglich ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Beschleunigung der Auflösung des Goldes in wässriger Cyanidlösung. (Nr. 160 738. Kl. 40a. Vom 5./5. 1904 ab. Dr. Friedrich W. Dupré in Leopoldshall-Staßfurt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Beschleunigung der Auflösung des Goldes in wässriger Cyanidlösung, dadurch gekennzeichnet, daß der Cyanidlösung Alkohol, insbesondere Äthylalkohol, zugesetzt wird.

Die goldlösende Kraft wässriger Cyanidlösungen ist abhängig von dem gelösten Luftsauerstoff. Nach vorliegender Erfindung wird der Cyanidlösung Alkohol zugesetzt, da dieser siebenmal mehr Sauerstoff löst, als Wasser dies vermag. Schon wenige Prozente Alkohol, insbesondere Äthyl- oder Methylalkohol, bewirken eine erhebliche Beschleunigung der Lösung. Ein stärkerer Zusatz hat noch den Vorteil, daß die Verwitterungsprodukte der Gangarten in der Flüssigkeit weniger löslich werden, so daß der verlustbringende Einfluß dieser Stoffe auf die Cyanide vermieden wird. *Wiegand.*

Schwingmaschine zur Erzeugung wolkenähnlicher Gebilde beim Emailieren. (Nr. 160 794. Kl. 48c. Vom 16./9. 1904 ab. Technisches Atelier von A. Fontaine in Straßburg-Neudorf i. E.)

Patentanspruch: Schwingmaschine zur Erzeugung wolkenähnlicher Gebilde beim Emailieren, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu emailierenden, von einer Zange gehaltenen Gefäß durch einen Doppelhebel der in dem Schlitz einer drehbaren Welle von einem Mitnehmer bewegt wird, die Bewegung eines konischen Pendels erteilt wird. — 

Die Erfindung ermöglicht es, Gegenstände mit wolkenähnlichen Emailgebilden auf maschinellern Wege zu versehen. Bisher wurde dieses von Hand derart gemacht, daß der Arbeiter den zuvor in das Emailbad eingetauchten Gegenstand mit dem Arme schwingt, wodurch sich der Überzug wolkenartig verteilt. Diese Arbeit wird nun durch die vorliegende Maschine erreicht, indem die Schleuderbewegung dieser Vorrichtung der eines menschlichen Armes entspricht. *Wiegand.*

Verfahren zur elektrischen Lötung von Metallgegenständen von großer Flächenausdehnung bei kleiner Lötfläche unter Benutzung der durch den Stromübergang entwickelten Wärme. (Nr. 159 718. Kl. 21h. Vom 28./12. 1902 ab. Willibald Fuhrmann in Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrischen Lötung von Metallgegenständen von großer Flächenausdehnung bei kleiner Lötfläche unter Benutzung der durch den Stromübergang entwickelten Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß der Lötfläche der elektrische Strom durch Vermittlung einer Hilfselektrode derart zugeführt wird, daß diese letztere den einen oder beide zu verlötenden Teile an der der Lötfläche zunächst liegenden Stelle in möglichst geringer Flächenausdehnung berührt, zum Zwecke, durch den auf diese Weise geschaffenen Übergangswiderstand die Heizwirkung des zwischen den beide zu verlötenden Teilen und dem Lot selbst übergehenden Stromes zu verstärken und Wärmeverluste durch Ausstrahlung und dgl. zu vermeiden. *Wiegand.*

II. 3. Explosivstoffe, Zündstoffe.

L. Desvergues. Untersuchung eines aus dem Jahre 1627 stammenden Schießpulvers. (Ann. Chim. anal. appl. 10, 102—103.)

Bei St. Martin-de-Ré wurde kürzlich bei Erdarbeiten eine Bombe gefunden, die nur aus der Zeit der Belagerung durch die Engländer im Jahre 1627 stammen konnte. Eine Analyse des bei 110° getrockneten Pulvers ergab folgende Zusammensetzung: 31,9% Salpeter, 19,5% Schwefel, 31,4% Kohle, 17,2% Eisenoxyd. Nach Abzug des Eisenoxyds, welches nur von der Bombe herrühren kann, war die Zusammensetzung des Pulvers 38,5% Salpeter, 23,5% Schwefel und 38% Kohle. Es scheint also bei der langen Lagerung ein Teil des Salpeters ausgelaugt worden zu sein. *Cl.*

Versuche zur Prüfung der Empfindlichkeit gefrorener und halbgefrorener Nitroglycerinsprengstoffe gegenüber plastischen. (Z. Berg. Hütt. Sal. 1905, 21 ff.)

Geheimrat Will berichtet über Versuche, welche in der Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen in Neubabelsberg ausgeführt wurden. Anlaß zu diesen Versuchen gab die infolge eines Unglücksfalls wieder auftretende Frage, ob Nitroglycerinsprengstoffe unter dem Einfluß der Kälte gefährlicher werden. Die Versuche wurden durchgeführt mit Guhrdynamit mit 75% Nitroglycerin, 65%igem Gelatinedynamit und Sprengelatine mit 8% Nitrozellulose. Die Sprengstoffe waren fabrikmäßig hergestellt und von der Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co. in Hamburg zur Verfügung gestellt. Es wurden Fallhammerversuche und Beschußversuche ausgeführt. Dieselben ergaben folgende für den Verkehr und die Handhabung der Dynamite wesentliche Punkte.

Die Befürchtung, daß die gefrorenen Sprengstoffe, Guhrdynamit, Sprengelatine, Gelatinedynamit usw. im allgemeinen gefährlicher seien als das gewöhnliche plastische Guhrdynamit findet keine Bestätigung. Nach dem in den letzten 30 Jahren erhaltenen Versuchsmaterial ist es wohl nicht zweifelhaft, daß gefrorenes Guhrdynamit erheblich widerstandsfähiger gegen Stoß und Schlag ist als das plastische, nicht gefrorene, sowie, daß die gefrorenen gelatinierten Dynamite, wenn auch hier das gefrorene Material sich zuweilen etwas empfindlicher zu verhalten scheint als das entspre-

chende plastische, doch in ihrem Empfindlichkeitsgrade keineswegs über denjenigen des plastischen Guhrdynamits hinausgehen, im Gegenteil in der Regel bedeutend darunter bleiben. Es dürften also hiernach die für die Beförderung und Verpackung von Guhrdynamit bestehenden Vorschriften ausreichend sein, auch für den Verkehr mit Dynamiten in gefrorenem Zustande. Zweckmäßig würden vielleicht Zusatzbestimmungen entsprechend neueren Vorschlägen sein, dahin gehend, daß innerhalb der Verpackungskisten ein weiterer Schutz (Wellpappe oder dgl.) gegen die Anreicherung von Stoßenergie geschaffen wird, welche unter ganz besonders ungünstigen Bedingungen zu einer Explosion führen könnte.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung und der Versuchsergebnisse wird auf die in Tabellen reiche, hochinteressante Originalarbeit verwiesen *Cl.*

Über denselben Gegenstand wurden auch Versuche bei der bergfiskalischen Versuchsstation zu Neunkirchen angestellt. Es sollte durch diese Versuche klargestellt werden:

- a) bei welchen Temperaturen und innerhalb welcher Zeit Dynamit und andere nitroglycerinhaltige Sprengstoffe gefrieren;
- b) welche Veränderungen diese Sprengstoffe durch Frieren und Auftauen erleiden.
- c) wie sich die genannten Sprengstoffe in gefrorenem und ungefrorenem Zustande gegen Stoß und Schlag verhalten.

Außer Gelatinedynamit wurde noch Gelatine-carbonit verwendet, welcher ebenfalls weich und plastisch ist. Es wurden gleichfalls Fallhammer und Beschußversuche durchgeführt. Auch diese Versuche zeigten, daß nitroglycerinhaltige Sprengstoffe in gefrorenem Zustande bei weitem unempfindlicher gegen Erschütterungen sind als die ungefrorenen. Auch dürfte es nach den Versuchsergebnissen ausgeschlossen sein, daß durch die Einwirkung der Kälte und Auftauen der Patronen eine Zersetzung der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe, namentlich eine erhebliche Ausscheidung von Nitroglycerin hervorgerufen wird. (Originalabhandlung siehe Z. Berg. Hütt. Sal. 1905, 46—56.) *Cl.*

C. Häussermann. Über die Denitrirung der Pyroxyline. (Chem.-Ztg. 31, 420—423.)

Verf. gibt eine Übersicht über die bisher bekannt gewordenen und in der Technik in Anwendung gewesenen und sich noch in Anwendung befindlichen Verfahren zur Denitrirung der zur Herstellung von künstlicher Seide verwendeten Nitrozelluloselösungen. *Cl.*

Arthur Wesley Browne. Eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure. (Berl. Berichte 38, 1825, 1905.)

Verf. stellt die hoch explosive Stickstoffwasserstoffsäure her, indem er auf eine wässrige Lösung von Hydrazinsulfat und Schwefelsäure Wasserstoff-superoxyd einwirken läßt. Unter gewissen Umständen wurde eine Ausbeute von mehr als 28% der Theorie erreicht. Das Verfahren beansprucht insoweit ein theoretisches Interesse, weil durch dasselbe die Überführung des Hydrazins in Stickstoff-

wasserstoffsäure unter Ausschluß stickstoffhaltiger Agenzien erreicht wird. *Cl.*

Lothar Wöhler und K. Theodorovits. Beitrag zur Aufklärung des Knallquecksilberprozesses. (Berl. Berichte 38, 1345—1351.)

Die technische Darstellung des Knallquecksilbers geschieht durch Oxydation von Äthylalkohol mit einer Lösung von Quecksilber in konz. Salpetersäure. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und ist noch nicht aufgeklärt. Sie erfordert bis heute das 17fache der theoretischen Menge an 95%igem Alkohol. Schon früher hat Stahlschmidt versucht, den Alkohol durch eine billigere Substanz, das Lignon, welches bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnen wird, zu ersetzen. Dasselbe ist ein mit Holzgeist, Methylacetat und Aceton verunreinigtes Dimethylacetat. Bei Nachprüfung dieser Versuche stellten Verf. fest, daß dies Produkt nur bei Anwendung von roter, rauchender Salpetersäure Fulminat liefert. Wird diese Säure zuerst von Stickoxyden befreit, so bildet sich kein Fulminat. Ähnlich verhält sich reines Dimethylacetal, wird aber betreffs der Ausbeute von Diäthylacetal weit übertroffen. Da mit Tieröl denaturierter Alkohol ein Fulminat liefert, welches mit Harzen verunreinigt ist und sich deshalb zur Fabrikation von Sprengkapseln nicht eignet, so nahmen die Verf. die Versuche mit Lignon wieder auf. Die hierbei erhaltenen Ausbeuten waren aber so gering, daß eine technische Verwertung ausgeschlossen erscheint. Wahrscheinlich liegt dies an dem hohen Gehalt des Lignons an Methylalkohol, der nicht in Fulminat überführbar ist. Aus Aldehyden, wie Acetaldehyd, Paraldehyd und Methylaldehyd läßt sich Knallquecksilber gewinnen. Am besten eignet sich Paraldehyd. Formaldehyd, Trioxymethylen, Ameisensäure, Polyformoxim und Acetoxim geben kein Fulminat, ebensowenig konnte aus Kaliumcyanid, Hydroxylaminsulfat und Merkurinitrat in wässriger Lösung durch konz. Salpetersäure Carbyloximquecksilber erhalten werden. Auch aus einer Reihe von Verbindungen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen wie Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Aceton oder Methyläthylketon ließ sich kein Knallquecksilber darstellen. Von den dicarbonen Verbindungen geben nur die, welche eine Methylgruppe in Verbindung mit Alkoholen, Acetalen und Aldehyden enthalten, Knallquecksilber, Glykol, Glyoxal, Glyoxim und Acetonitril reagieren nicht in dem gewünschten Sinne. Die Versuche mit Paraldehyd wurden mit systematischen Ausbeutebestimmungen und zur Feststellung der Nebenprodukte benutzt. Oxalsäure und Glykolsäure wurde nicht gefunden, dagegen fanden sich neben Ameisen-, Essig- und salpetriger Säure Spuren einer stickstofffreien Substanz, welche bei der Verseifung mit alkoholischem Kalium eine Säure lieferte, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich war. *Cl.*

J. von Lauer. Ein Wort über die Anwendung der Friktionszündmethode in schlagwetterführenden Gruben. (Der Bergbau 29, 9—11; 30, 10—11.)

Verf. bespricht in objektiver Weise die Verwendung der Friktions- und der Glühzündung in Schlag-

wettergruben. Er kommt zu dem Schlusse, daß bei dem gegenwärtigen Stande der Forderung an eine Zündmethode in den nur dürrig beleuchteten Schlagwettergruben es keinem Zweifel unterliege, daß die Friktionszündung der Glühzündung vorzuziehen sei, da ihre Durchführung keine Schwierigkeiten bereite und auch nicht die Pedanterie erfordere wie die Glühzündung, bei welcher eine zu wenig angezogene Klemmschraube oder eine zu wenig scharf ausgeführte Betätigung des Abfeuerungsmechanismus schon ein gänzlich oder teilweise Versagen der Zündung herbeiführen könnte.

Bezüglich der Perkussionszündung bemerkt Verf., daß die Mängel dieser Zündmethode eine Verwendung derselben nicht ratsam erscheinen lassen. Dieser Zünder habe zwei wesentliche Fehler. Der eine sei die Trennung der Sprengkapsel von dem Zünder und der andere die mangelhafte Entzündungsart des Knallsatzes der Sprengkapsel durch Eintreiben eines Stiftes mittels Federkraft. Besonders bei der Verwendung von Sicherheitssprengstoffen, die nur dann zur vollständigen Detonation und Kraftentfaltung gelangen, wenn eine entsprechend starke Sprengkapsel zur vollkräftigen Detonation gelangte, biete die Konstruktion dieses Zünders keine volle Garantie, da das Eindringen des durch Federkraft betätigten Stiftes in den Knallsatz nicht immer kräftig genug sei, eine vollständige Detonation desselben herbeizuführen. Bezüglich weiterer Einzelheiten dieser interessanten Abhandlung sei auf das Original verwiesen. *Cl.*

Nitrierschleudermaschine mit Mantel und Siebtrommeleinsatz aus keramischem Stoff. (D. R. P. 159 227. Kl. 78c. Vom 1./6. 1902 ab.) Vereinigte Tonwarenwerke, A.-G., in Charlottenburg.)

Bei den bekannten Nitrierschleudermaschinen besteht der Übelstand, daß die Siebtrommel eine genügende eigene Widerstandsfähigkeit gegen den nach außen wirkenden Druck der Schleuderkraft nicht besitzt. Dieser Übelstand soll bei der vorliegenden Erfindung dadurch beseitigt werden, daß der Siebtrommeleinsatz gewölbeartig ausgebildet und in einen kesselartigen Mantel derart eingesetzt wird, daß dessen Boden und ein oberer, den Siebeinsatz übergreifender Rand die Widerlager des gewölbeartigen Siebeinsatzes bilden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen. (D. R. P. 159 419. Kl. 78c. Vom 28./8. 1900 ab. Norbert Ceipek, Wien.)

Verfahren zur Herstellung von aus Ammonsalpeter und einem oder mehreren Erregern (Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Naphtalin, Kaliumbichromat usw.) bestehenden Sicherheitssprengstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß diesen letzteren Trinitrophenol als solches, und zwar in einer bis zu etwa 9% betragenden Menge zugesetzt wird.

Beispiel: Ammonsalpeter 80%, Anilinnitrat 11%, Trinitrophenol 9%. *Cl.*

Sicherheitsminenzünder. (D. R. P. 159 376. Kl. 78e. Vom 6./5. 1902 ab. Société Française des Munitions de Chasse de Tir et de Guerre, Paris.)

Der Sicherheitszünder besteht aus einem den Zünd-

körper enthaltenden äußeren und einem die Zündschnur enthaltenden inneren Rohr aus Pappkarton oder dgl. und ist gekennzeichnet dadurch, daß das innere Rohr mittels eines durch das äußere Rohr hindurchgehenden Metalldrahtes und einer auf das innere Rohr aufgesetzten Anschlaghülse am Heraus-treten aus dem äußeren Rohr verhindert wird, während ein auf das innere Rohr oder auf beide Rohre aufgeklebtes Band, welches erst kurz vor dem Gebrauch des Zünders abgerissen wird, jede zufällige Annäherung des Reibers und des Zündkörpers verhindert. *Cl.*

Pistole zum Anbrennen von Zündschnüren. (D. R. P. 160 264. Kl. 78c. Vom 30./1. 1904 ab.

Michael Dienhart in Steele a. Rahr.)

Die Pistole ist gekennzeichnet durch mehrere nebeneinander angeordnete, nach der Seite aufklappbare, in konische Ausbohrungen endigende Läufe, in welche die mit den ebenfalls konisch gestalteten Zündhütchen verbundenen Zündschnüre eingelegt werden und einen mit einer Leiste versehenen Hahn, durch dessen Auslösung sämtliche Zündschnüre gleichzeitig zur Entzündung gebracht werden. *Cl.*

Vorrichtung zum Pressen elektrischer Minenzünder. (D. R. P. 161 542. Vom 20./10. 1903 ab.

Wilhelm Norres, Gelsenkirchen-Schalke.)

Die Vorrichtung soll es ermöglichen, die Zünddrähte in bequemer Weise mit einem Zündstopfen zu versehen, welcher aus einer Hülse aus Papier, Blei oder dgl. besteht. Diese soll über die Drahtenden geschoben und mittels einer geeigneten Preßvorrichtung rings um die isolierten Zünddrähte herum an diese angepreßt und zu einem Stopfen geformt werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Zündstreifen für Sicherheitsgrubenlampen. (D. R. P. 160 548. Vom 6./5. 1903 ab. Karl Venator, Saarbrücken.)

Die Zündstreifen sollen mit einem feinst gepulverten, wasserunlöslichen Stoff, wie Schlammkreide, Ton, gepulvertem Glas imprägniert werden, zum Zweck, nach dem Abbrennen einen nicht zusammenhängenden Rückstand zu erhalten. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen. (Belg. Pat. Nr. 181 120. Vom 8./12. 1904. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G. Berlin.)

Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen, deren Zersetzungsprodukte ein Rosten der Gewehr- oder Geschützrohre ausschließen soll. Die Zündsätze bestehen aus:

1. 36 T. Knallquecksilber, 20 T. Schwefelantimon, 40 T. Bleichromat und 4 T. Glaspulver.
2. 36 T. Knallquecksilber, 40 T. Quecksilberchromat, 20 T. Schwefelantimon und 4 T. Glaspulver.
3. 40 T. Knallquecksilber, 10 T. Kaliumchlorat, 26 T. Bleichromat und 6 T. Glaspulver.
4. 40 T. Knallquecksilber, 20 T. Bleichromat, 16 T. Bleisuperoxyd und 6 T. Glaspulver.

Cl.

Sprengstoffe mit erhöhter Sprengwirkung. (Belg. Pat. 182 618. Vom 20./2. 1905 Norbert Ceipek, Wien.)

Zu 90 T. einer Sprengstoffmischung bestehend aus 85 T. Ammonsalpeter und 15 T. Anilinnitrat sollen zwecks Erhöhung der Brisanz 10 T. Aluminium zugesetzt werden. *Cl.*

Verfahren, um nitroglycerinhaltige Sprengstoffe vor dem Gefrieren zu schützen. (Belg. Pat. 182 706. Vom 23./2. 1905 ab. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G., Berlin.)

Um das Gefrieren nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe zu verhindern, soll denselben 15—25% vom Gewichte des Nitroglycerins an Dinitromonochlorhydrin zugesetzt werden. *Cl.*

Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen. (Engl. Pat. Nr. 27 166. Vom 13./12. 1904. L. Lheure, Paris.)

Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen, darin bestehend, daß Kalium- oder Natriumchlorat in geschmolzenes Paraffin eingebracht wird.

Beispiele: Kaliumchlorat 90 oder 88 T. Paraffin 10 oder 12 T.

Die Sprengstoffe sollen sich durch große Sicherheit auszeichnen. Zur Detonation soll ein Knallquecksilberhütchen mit 1,5 g Knallquecksilber benutzt werden. *Cl.*

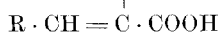
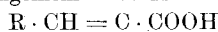
Sprengstoffmischung. (Amer. Pat. 789 252. Vom 9./5. 1905 ab. Max Bielefeldt, Berlin.)

Der Sprengstoff besteht aus 40 T. Nitroglycerin, 2 T. Kollodiumwolle, 8 T. Paraffinöl, 4 T. Naphthalin, 12 T. Roggenmehl, 2 T. Weizenmehl, 27 T. Ammonsalpeter und 5 T. Kalisalpeter. *Cl.*

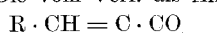
II. 13. Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate.

Hans Stobbe. Die farbigen Anhydride der Butadien- β , γ -dicarbonsäuren, ihr Verhalten gegen Licht und Wärme. (Berl. Berichte 37, 2236 bis 2240. 11./6. [16./5.] 1904. Leipzig.)

Die synthetisch dargestellten Butadiendicarbonsäuren von der allgemeinen Formel



lassen sich leicht, bei Anwendung von Acetylchlorid meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, anhydrieren. Die vom Verf. als Anhydride



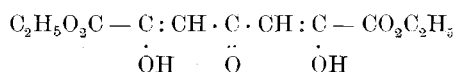
angesehenen Verbindungen, in denen R ein Aryl bedeutet, sind gut kristallisierende farbige (rot, orange, gelb, gelbgrün) Körper. Einzelne von ihnen weisen scharf ausgeprägten Pleochroismus auf; auch die Lösungen in konz. Schwefelsäure zeigen charakteristische Färbungen. Die Anhydride sind gegen Wasser- und Sodalösung ziemlich beständig und werden erst durch Alkalilauge in Dicarbonsäuren zurückverwandelt. Bei diesem Übergang entstehen farbige Zwischenprodukte. Auffallend schnell erfolgt die Umwandlung bei der Einwirkung von Piperidin. Bemerkenswert sind die durch Licht und Wärme hervorgerufenen Färbungen, die Verf. als Phototropie und Ther-

mochromie bezeichnet. Unter Phototropie wird dabei die Änderung der Farbe je nach der Art der Bestrahlung verstanden, die übrigens vielfach mit einem nicht umkehrbaren chemischen Vorgang, d. h. einer Isomerisierung verbunden ist. Thermochromie bedeutet die durch die Wärme hervorgerufenen vorübergehenden Farbenänderungen, die aber ebenso wie beim Licht mit einer Isomerisierung Hand in Hand gehen können.

Bookerer.

Richard Willstätter und Rudolf Pummerer. Über Acetondioxalester (Desmotropie und Farbstoffnatur). (Berl. Berichte 37, 3733—3740. 22./10. [10./10.] 1904. Berlin.)

Verff. haben bei Gelegenheit der Darstellung des Acetondioxalesters festgestellt, daß das nach einer verbesserten Claisen'schen Methode erhaltene Produkt ein Gemisch zweier desmotroper Formen ist. Dieselben sind in vielen Eigenschaften ähnlich, unterscheiden sich jedoch dadurch sehr wesentlich, daß die eine Modifikation farblos, die andere aber, der die Verff. die Konstitution eines Dienols



zuschreiben, nicht nur zitronengelb gefärbt ist, sondern auch ausgeprägte Farbstoffnatur besitzt. Die Färbversuche wurden in alkoholischer neutraler Lösung ausgeführt. Das Dienol zieht besonders auf Wolle mit intensivem und bleibendem Gelb, auf Seide schwächer. Anwesenheit von wenig Säure verhindert die Färbung; bei längerem Kochen mit Wasser tritt allmählich Zerstörung des Farbstoffs ein. Auf chromgebeizter Wolle werden Färbungen von stumpfem, bräunlich gelbem Ton erhalten, die beim Kochen mit Wasser dunkler werden und festzuhaften scheinen. *Bookerer.*

C. Bülow und August Ganghofer. Beitrag zur Kenntnis des Mesoxalsäureesterphenylhydrazons und seiner Derivate. (Berl. Berichte 37, 4169 bis 4179. 12./11. [28./10.] 1904. Tübingen.)

Es war bisher zweifelhaft geblieben, ob bei der Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf 1,3-Diketone, -Ketonester usw. wirkliche Azoverbindungen oder Hydrazone entstehen. Verff. haben die Frage am Ester und an den Amid der Malonsäure geprüft und sind dabei zu folgenden Schlüssen gelangt: „Legt man eine aromatische Diazoniumverbindung mit einem aliphatischen Komponenten zusammen, welcher eine saure Methylengruppe enthält, so entstehen Azoverbindungen, falls die Möglichkeit vorhanden ist, daß eines der beiden Wasserstoffe der Ac. CH₂. Ac-Gruppe an das Sauerstoffatom einer benachbarten Keto-Gruppe treten kann. Das so gebildete enolische Hydroxyl spielt die Rolle einer orthoständigen, auxochromen Gruppe. In allen übrigen Fällen bilden sich wahre Hydrazone“. Demgemäß werden die von den Verff. im experimentellen Teile beschriebenen, sich von der Malonsäure ableitenden Produkte sämtlich als Hydrazone aufgefaßt.

Bookerer.

C. Schwalbe. Die Darstellung schwefelfreier Benzolkohlenwasserstoffe. (Farb.- u. Textilind. 3, 461—464. 15./12. 1904. Darmstadt.)

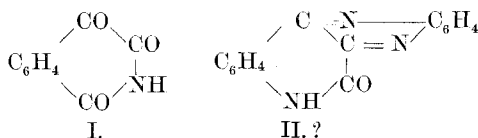
Während die nach Nikiforoff aus russischem

Erdöl gewonnenen Kohlenwasserstoffe (s. d. Ref. i. d. Z. **18**, 546) frei von S sind, ist dies bei den dem Steinkohlenteer entstammenden Produkten nicht der Fall, ein Umstand, der sich bei der Darstellung sowohl von Farbstoffen als auch von aromatischen Basen bemerkbar macht. Verf. hat sich eingehend mit der Beseitigung des S, der teils in Form von Thiophen und Homologen, teils als CS₂ vorhanden ist, beschäftigt. CS₂ kann durch alkoholisches Kali nicht vollkommen entfernt werden, auch ist die Methode für technische Zwecke zu teuer. Dagegen gelang es dem Verf. auf einfache Weise, den CS₂ durch Behandlung des Benzols mit feuchtem NH₃-Gas, nach der Gleichung CS₂ + 4 NH₃ → CSN.NH₄ + (NH₄)₂S, in eine wasserlösliche Form überzuführen. Von den vielen zur Entfernung des Thiophens vorgeschlagenen Methoden ist technisch nur das von V. Meyer angegebene Verfahren anwendbar, das auf der Ausschüttlung mit H₂SO₄ beruht. Wesentlich gefördert wird die Ausschüttlung, wenn es sich um reinere Benzole handelt, durch Zusatz von Stickoxyden (HNO₂ und besonders N₂O₄), die die Verharzung der S-haltigen Verunreinigungen begünstigen. Auf diese Weise läßt sich ein vollkommen S-freies Benzol darstellen. Die besten Sorten des technischen Benzols enthalten nach Angaben des Verf. 0,021% S, davon 0,019% in Form von CS₂.

Bucherer.

S. Gabriel. Phtalonimid und o-Phenylendiamin. (Berl. Berichte **37**, 4316. 26./11. [26./10.] 1904. Berlin.)

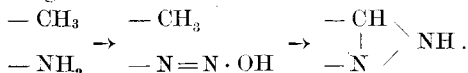
Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von C. Manuelli und G. Silvestri teilt Verf. mit, daß er durch Kondensation von Phtalonimid (I) mit o-Phenylendiamin einen Körper vom Fp. 267 bis 268° erhalten hat, dem er die Konstitution II (?) zuerteilt, und der wahrscheinlich mit dem von den oben genannten Forschern dargestellten Produkt identisch ist.



Bucherer.

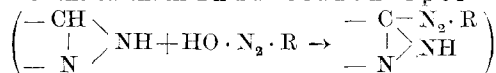
E. Nölting. Über Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen. (Berl. Berichte **37**, 2556—2597. 9./7. [2./3.] 1904. Mülhausen i. E.)

Gewisse Substitutionsprodukte (besonders Nitro- und Halogen-) des o-Toluidins besitzen, wie bekannt, die Fähigkeit, nach der Diazotierung in Indazole überzugehen:



Von Einfluß auf die Indazolbildung sind einerseits Natur und Stellung der im Benzolkern befindlichen Substituenten andererseits die Reaktionsbedingungen, d. h. ob stark oder schwach sauer, neutral oder alkalisch, ferner Temperatur und Konzentration. Verf. hat sich in seiner Abhandlung zunächst nur mit den nitrierten o-Toluidinen beschäftigt und aus ihnen im Verein mit seinen Schülern eine große Zahl von nitrierten Indazolen dargestellt. In

einer sehr interessanten Tabelle werden an 22 Beispielen die Gesetzmäßigkeiten erörtert, die sich aus einem Vergleich der stark (zwischen 0 und 100%) schwankenden Ausbeuten ergeben. An Nebenprodukten wurden außer den entsprechenden Phenolen auch die aus den Diazoverbindungen und den Phenolen entstehenden Oxyazokörper, ferner die aus den Diazoverbindungen und den Indazolen entstehenden Indazolazokörper



sowie schließlich gefärbte stickstoffhaltige Substanzen von unbekannter Konstitution erhalten. Verf. macht ausführliche Angaben über die Nitroindazole, über das Diazotieren und über die Bestimmung der Indazolausbeuten. Bucherer.

1. E. Knövenagel. Über alkylierte Aminoacetonitrile. 2. E. Knövenagel und Ernst Mercklin. Über alkylierte Aminoacetonitrile. 3. E. Knövenagel und Hans Lebach. Über acylierte Amino-methansulfosäure-Salze und ihr Verhalten gegen Cyankalium. (Berl. Berichte **37**, 4073—4105. 13./11. [20./10.] 1904. Heidelberg.)

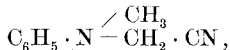
Zu 1. Verf., der sich in den vorhergehenden Arbeiten (s. a. a. O.) mit der Darstellung von Sulfitanlagerungsprodukten und Nitrilen beschäftigt, benutzt zur Erzeugung der substituierten Aminoacetonitrile die Reaktion, die sich durch das Schema: C₆H₅.NH.CH₂.SO₃Na + KCy → C₆H₅.NH.CH₂.CN + KNaSO₃ ausdrücken läßt. Die als Ausgangsmaterial dienenden sogenannten ω-Sulfonsäuren lassen sich am zweckmäßigsten darstellen durch Kondensation von Aldehydbisulfiten mit Aminen, z. B. nach dem Schema: C₆H₅.NH₂ + HO.CH₂.SO₃Na → C₆H₅.NH.CH₂.SO₃Na + H₂O. Die Reaktion ist einer sehr weitgehenden Anwendung fähig, da an Stelle von Anilin andere primäre und sekundäre Amine, auch z. B. Piperidin, und an Stelle von Formaldehydbisulfit andere Aldehydbisulfite benutzt werden können. Von besonderem Interesse sind diejenigen Nitrile, die als Ausgangsmaterial für die Indigosynthese in Betracht kommen, wie z. B. das obige Nitril des Phenylglycins und der Phenylglycin-o-carbonsäure, welch letzteres auf analogem Wege aus Anthranilsäure erhalten werden kann.

Zu 2. In dieser Arbeit zeigen die Verff. die Anwendbarkeit der unter 1. beschriebenen Reaktion auf primäre und sekundäre Amine der Fettreihe.

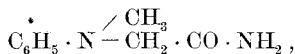
Zu 3. Da die Reaktion bei ihrer Ausdehnung auf NH₃ selbst nicht zum entsprechenden Nitril, z. B. H₂N.CH₂.CN, führte, so haben Verff. versucht, ob Carbon- und Sulfonsäureamide, R.CO.NH₂ und R.SO₂.NH₂, sich mittels HO.CH₂.SO₃Na in die Verbindungen R.CO.NH.CH₂.SO₃Na und R.SO₂.NH.CH₂.SO₃Na und die so erhaltenen ω-Sulfonsäuren mittels KCy in die Nitrile R.CO.NH.CH₂.CN und R.SO₂.NH.CH₂.CN überführen lassen. Während aber die Darstellung der ω-Sulfonsäuren in beiden Klassen möglich war, versagte die Nitrilbildung bei den ω-Sulfonsäuren der allgemeinen Formel R.CO.NH.CH₂.SO₃Na. Erhalten wurden die Nitrile C₆H₅.SO₂.NH.CH₂.CN und m-C₆H₄(SO₂.NH.CH₂.CN)₂ sowie die ihnen entsprechenden Carbonsäuren usw. Bucherer.

St. Theodor Warunis und Franz Sachs. Über das ω -Cyandimethylanilin. (Berl. Berichte **37**, 2636—2639. 9./7. [22./6.] 1904. Berlin.)

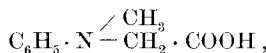
Bei der Kondensation des Formaldehydcyan-drins, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, mit Monomethylanilin erhielt Verf. das ω -Cyandimethylanilin,



das durch Verseifen in das Säureamid,



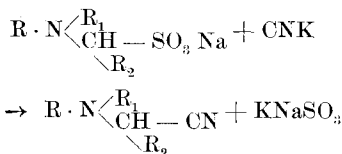
und die Säure



übergeht. Durch Nitrosieren des Nitrils entsteht die p-Nitrosoverbindung, die gleichfalls zum Amid und zur Säure verseift wurde. Einige der so erhaltenen Nitrosokörper wurden in bekannter Weise mit Methylenverbindungen (Malonitril und p-Nitrobenzylecyanid) zu Azomethinderivaten kondensiert. Schließlich haben Verf. durch Einwirkung von HNO_2 auf das ω -Cyanmonomethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, und sein Amid Nitrosamine vom F. $51-52^\circ$ bzw. 143° erhalten. *Bucherer.*

Hans Bucherer. Über das ω -Cyandimethylanilin. (Berl. Berichte **37**, 2825. 23./7. [12./7.] 1904. Dresden.)

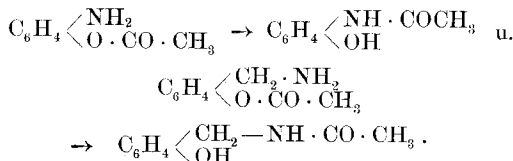
Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von Warunis und Sachs (siehe vorst. Referat) über den gleichen Gegenstand gibt Verf., unter Hinweis auf seine frühere vorläufige Mitteilung, eine von ihm zur Darstellung von Nitrilen benutzte synthetische Methode an, die durch das allgemeine Schema:



gekennzeichnet und einer sehr weitgehenden Anwendung fähig ist. *Bucherer.*

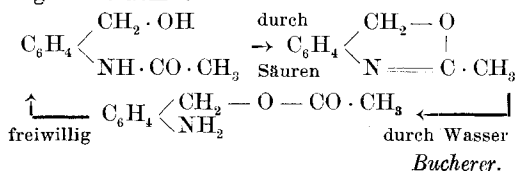
K. Auwers. Zur Kenntnis des o-Amidobenzylalkohols und des α -Methyl-phenpentoxazols. (Berl. Berichte **37**, 2249—2267. 11./6. 1904. [19./5.] Greifswald.)

Aus früheren Untersuchungen des Verf. hatte sich ergeben, daß die O-Ester von o-Amidophenolen und o-Oxybenzylaminen im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern eine Umlagerung in die entsprechenden N-Derivate erfahren:



Verf. hat seine Versuche auf die Derivate des Amidobenzylalkohols ausgedehnt und im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen gefunden, daß die O- und N-Acetate dieses aromatischen Amidoalkohols Verbindungen darstellen, die äußerst leicht ineinander überführbar sind, so daß es nur unter besondern Vorsichtsmaßregeln gelingt, sie in

reinem Zustande zu gewinnen, während die Benzolate ganz wesentlich stabilere Ester sind. Zur Veranschaulichung der Übergänge gibt Verf. das folgende Schema:



Paul Cohn und Paul Friedländer. Über die Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen. (Berl. Berichte **37**, 3034—3036. 24./9. [25./7.] 1904. Wien.)

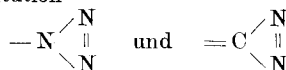
Verf. haben unter etwas abweichenden Bedingungen Epichlorhydrin auf eine große Zahl von arom. Basen einwirken lassen und gefunden, daß wenn man z. B. p-Toluidin in verd. Alkohol mit 1 Mol. Epichlorhydrin bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, unter Erwärmung in quantitativer Ausbeute die Verbindung



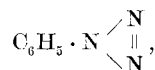
entsteht, die mit NaOC_2H_5 behandelt das Cl gegen OC_2H_5 und beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 155° gegen den p-Toluidorest austauscht. Die auf diese Weise entstehenden sekundären Basen lieferten mit Nitrit und HCl die entsprechenden Nitrosamine. *Bucherer.*

Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn. Über fettaromatische Diazoamidverbindungen (Triazene). (Berl. Berichte **37**, 2374—2381. 25./6. [24./5.] 1904. Jena.)

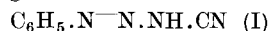
Ähnlich wie verschiedene andere Verbindungen von der Konstitution



weist auch das Diazobenzolimid,



die Fähigkeit auf, unter der Einwirkung von KCy eine Spaltung zu erleiden, die zur Verbindung



führt. Dieselbe hat sauren Charakter und bildet ein durch CO_2 nicht zerlegbares K-Salz, dem Verf. die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} - \text{NK} \cdot \text{CN}$ zuschreiben. Die Verbindung I reagiert aber tautomer, indem sie bei der Alkylierung einen Körper von der vermutlichen Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{CN}$ (III) liefert. Bei der Spaltung durch Säuren erleidet I eine Veränderung im Sinne der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Die Spaltung durch Alkali erfolgt wesentlich schwerer und verläuft noch in einer zweiten Richtung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} - \text{N} = \text{N} \cdot \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$. In der letztgenannten Weise zersetzt sich auch die Methylverbindung (III) bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien, indem hierbei Monomethylanilin, N_2 , CO_2 und NH_3 entstehen. Bei dem Behandeln der Triazene, wie diese fettaromatischen Diazoamidverbindungen genannt werden, mit H_2S entstehen die entsprechenden Thiocarbonsäureamide. *Bucherer.*

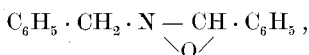
H. Pauly. Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Imidazole. Erwiderung an Herrn Burian. (Z. physiol. Chem. **44**, 159.)

In einer Erwiderung an Burian bezüglich der von letzterem empfohlenen Diazoreaktion (Berl. Berichte **37**, 696) weist Verf. darauf hin, daß man sich hüten muß, diese Reaktion als ein Unterscheidungsmerkmal zwischen dem Imidazol und dem Pyrimidinring aufzufassen. Es ist wohl möglich, daß bei Einwirkung von Diazoniumsalz auf Imidazole analog wie beim Pyrrol, echte Azokörper entstehen, sofern der Imidazolring noch ein durch Wasserstoff substituiertes C-Atom enthält. Besonders spricht dafür die Beständigkeit der gebildeten Farbstoffe beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

H.

E. Beckmann. Verhalten von N-Alkylalldoximen gegen Benzolsulfochlorid, Phthalychlorid und Pikrylchlorid. (Berl. Berichte **37**, 4136—4139. 13./11. [24./10.] 1904. Leipzig.)

Nachdem Verf. gefunden, daß N-Benzylalldoxim,



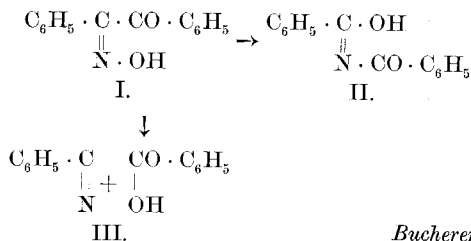
durch einige Säurechloride, z. B. Acetyl- und Benzoylchlorid, eine Umlagerung in Säureamid erfährt, hat er in Gemeinschaft mit R. Dütschke untersucht, ob auch andere Säurechloride zur gleichen Wirkung befähigt sind. 1. Benzolsulfochlorid reagierte in der Weise auf die Benzollösung des Alldoxims, daß außer benzolsulfonsaurem Ammoniak und Tribenzylamin das normale Umlagerungsprodukt, Benzylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entstand. Auch auf die alkalische Suspension des Alldoxims wirkt das Säurechlorid umlagernd. In ähnlicher Weise verhält sich das entsprechende Anisalldoxim. 2. Phthalychlorid wirkt auf beide Alldoxime etwa ebenso wie das Benzolsulfochlorid; während 3. Pikrylchlorid sich als viel weniger reaktionsfähig erwies. Aus dem Anisalldoxim z. B. konnte erst bei Ausschluß eines Lösungsmittels und beim Erhitzen auf höhere Temperatur eine Umlagerung in geringem Betrage erzielt werden.

Bucherer.

A. Werner und A. Piguet. Beckmannsche Umlagerung durch Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Alkali oder Pyridin. (Berl. Berichte **37**, 4295—4315. 26./11. [17./10.] 1904. Zürich.)

F. Tiemann und J. Pinnow fanden, daß auch Benzolsulfonsäurechlorid die Beckmannsche Umlagerung herbeizuführen vermag; später stellte H. Wege fest, daß in einigen Fällen statt der Umlagerung die Bildung eines Sulfonsäureesters stattfindet. Verff. haben die Einwirkung des Benzolsulfonsäurechlorids in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Pyridin studiert und nachgewiesen, daß neben der gewöhnlichen Umlagerung (I → II) noch eine zweite Möglichkeit bezüglich der Wanderung der Atomgruppen besteht, die sie als Beckmannsche Umlagerung zweiter Art (I → III) bezeichnen. Von besonderem Interesse ist diese letztere in ihrer Anwendung auf die Monoxime ringförmiger o-Diketone. Verff. erhielten z. B. aus α -Nitroso- β -naphthol die o-Cyanzimmtsäure (die bereits nach D. P. 116 123 [Bayer] durch

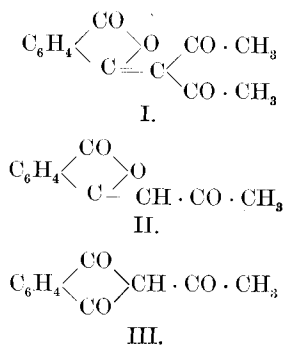
Erhitzen der Salze des Nitrosonaphthols auf höhere Temperatur dargestellt worden ist), aus Phenanthrenchinonmonoxim und seinen Nitroderivaten die o-Cyandiphenylcarbonsäure und die entsprechenden Nitroverbindungen. Ähnlich reagiert das Retenchinonmonoxim, während das Acenaphthenchinon anscheinend das Imid der Naphtalsäure liefert.



Bucherer.

Carl Bülow und Max Deseniss. Über die Bildung von β -Acetyl- α , γ -diketohydrinden durch Einwirkung von Phthalychlorid auf Acetylaceton. (Berl. Berichte **37**, 4379—4382. 26./11. [12./11.] 1904. Tübingen.)

Bei der Einwirkung von Phthalychlorid auf Na-Acetylaceton in ätherischer Suspension verläuft die Reaktion, wie Verff. gefunden haben, in zweierlei Richtung. Es entsteht I. in normaler Weise das Phthylacetylaceton (I), daneben aber auch das Phthylacetonen (II), das sich jedoch sofort umlagert in das β -Acetyl- α , γ -diketohydrinden (III).

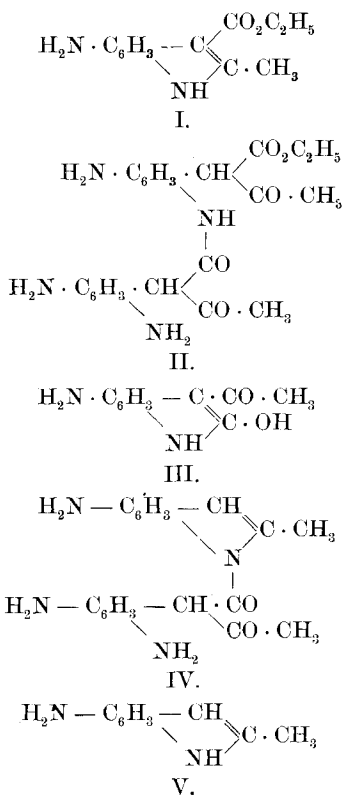


Bucherer.

Arnold Reißert und H. Heller. Über die Reduktionsprodukte des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters. (Berl. Berichte **37**, 4364—4379. 26./11. [7./11.] 1904. Marburg.)

Bei der Beschäftigung mit den schon von anderer Seite dargestellten Produkten der Einwirkung von Dinitrobrom-(oder Chlor-)benzol auf Na-Acetessigester haben Verff. gefunden, daß durch Reduktion des Dinitrophenylacetessigesters 2 Produkte entstehen, denen sie die Formeln I und II zuschreiben, und zwar entstehen von I ca. 10, von II, das sie kurzweg als „Esteramid“ bezeichnen, dagegen ca. 50% des Ausgangsmaterials. Ein Oxindol von der Formel III, das gleichfalls zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden. II liefert ein Pentaacetyl-, dagegen nur ein Tribenzoylderivat; beim Diazotieren entstehen nur 2 Diazoniumchloridgruppen. Die Einwirkung 30%iger Natronlauge bei 100° führte zu einem Körper von der vermutlichen Konstitution IV, Erhitzen im Ölbad auf

230—240° zum schon oben erwähnten Körper I, Erhitzen mit HCl auf 130° zur Verbindung V.



Bucherer.

Carlo Bázner. Überführung von o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivate. (Berl. Berichte 37, 3077—3083. 24./9. [27./4.] 1904. Genf.)

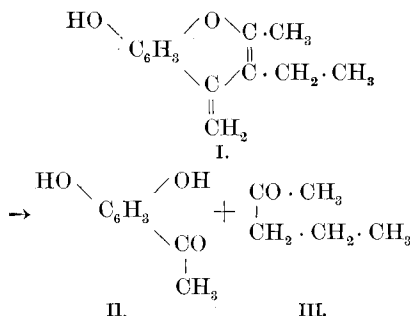
Ähnlich wie o-Aminobenzylalkohol sich mit β -Naphthol zu 1,2-Naphhtakridin kondensiert, so auch das wesentlich leichter zugängliche o-Nitrobenzylchlorid. Die Reaktion ließ sich, wie Verf. fand, weiter verallgemeinern, indem an Stelle von β -Naphthol z. B. β -Naphhtylamin, 2,7-Dioxynaphthalin, Phenyl- β -naphhtylamin und 7-Oxy-Phenyl- β -naphhtylamin (aus letzteren beiden wird während der Synthese $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ abgespalten), an Stelle von o-Nitrobenzylchlorid der o-Nitrobenzylalkohol und das o,p-Dinitrobenzylchlorid gesetzt werden konnten. Die Kondensationen mit den Nitroverbindungen bewirkte Verf. unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppen mittels $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$, und es entstehen daher die Zinn-doppelsalze, aus denen sich die Naphhtakridinbasen leicht isolieren lassen.

Bucherer.

Carl Bülow und Ivo Deiglmayr. Über das Äthylacetylaceton und seine Kondensationsprodukte mit mehrwertigen Phenolen. (Berl. Berichte 37, 4528—4531. 10./12. [23./11.] 1904. Tübingen.)

Verff. haben Äthylacetylaceton (dargestellt aus Na-Acetylaceton + Jodäthyl bei 130—140°) in Eisessiglösung in Gegenwart eines Tropfens Essigsäureanhydrid mit Resorcin kondensiert und dabei ein Benzopyranol (I) erhalten, das bei der Aufspaltung mit wässriger KOH-Lauge die Produkte Methyl-

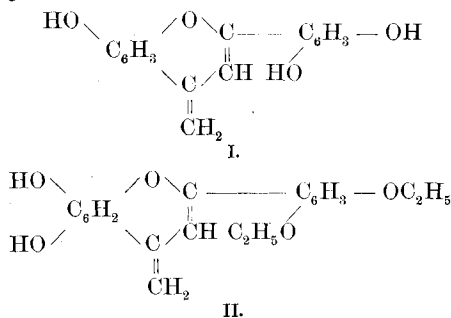
propylketon (III), Resacetophenon (II) und Essigsäure (wohl neben Resorcin) lieferte, gemäß dem Schema:



Bucherer.

Carl Bülow und Constantin Sautermeister. Über 3 stellungsisomere Hydroxylhomologe des Resacetins. (Berl. Berichte 37, 4715—4723. 29./12. [3./12.] 1904. Tübingen.)

Nachdem durch frühere Untersuchungen die Konstitution des Resacetins (I) festgestellt worden war, haben Verff. versucht, die höher hydroxylierten Derivate dieses Benzopyranols darzustellen, und zwar durch Kondensation des 2', 4'-Diäthoxybenzoylacetons mit Phloroglucin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon. Bei der letzteren Synthese sind bezüglich ihres Verlaufs mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Verff. entscheiden sich für die Konstitutionsformel II. Die Kondensation erfolgt durch Einleiten von HCl-Gas in die Eisessiglösung der Komponenten. Hierbei scheiden sich die Benzopyranole in Form ihrer Chlorhydrate ab, die mit PtCl_4 Doppelsalze bilden. Sowohl das Benzopyranol aus Resorcin (I) als aus Pyrogallol haben sich bei der eingehenderen färberischen Untersuchung als ausgesprochene Beizenfarbstoffe erwiesen. Ersteres liefert dem Alizarinbraun, letzteres dem Cörulein entsprechende Farbentöne auf vorgebeizter Wolle.

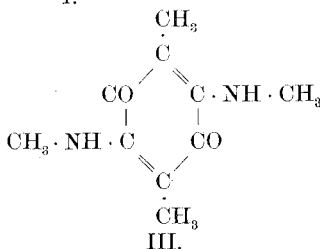
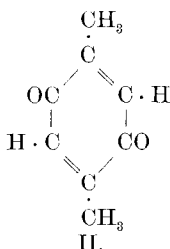
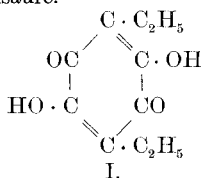


Bucherer.

Fr. Fichter und Adolf Willmann. Über Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluß. (Berl. Berichte 37, 2384—2390. 25./6. [28./5.] 1904. Basel.)

Bei der Darstellung von Äthylloxalessigester aus Oxalester und Buttersäureester erhielten Verff. in geringer Ausbeute eine gelbrote, in Alkali mit violetter Farbe lösliche Substanz, die als ein Diäthyl-dioxychinon (I) erkannt wurde. Sein F. liegt bei 217—218°; es ist leicht löslich in Alkali, Soda, Bicarbonat, Ammoniak. Es läßt sich acetylieren und benzylieren; bei der Reduktion entsteht ein Pro-

dukt, das sich leicht wieder zum Chinon oxydiert. Bei gleichzeitiger Reduktion und Acetylierung dagegen erhält man das Tetraacetat des Diäthyltetraoxybenzols. Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Diäthylidioxychinons auf Cr- und Fe-Beizen in dunkelolivnen Tönen zu färben. Verff. haben in analoger Weise aus Propion- bzw. Isovalerianester und Oxalester das p-Dimethyl- bzw. Diisopropylidioxychinon vom F. 245° bzw. 154° erhalten, von denen ersteres schlechter, letzteres besser als das Diäthylderivat auf Cr- und Fe-Beizen zieht. Die Dimethylverbindung wurde noch auf einem anderen Wege erhalten, nämlich durch Kondensation des p-Xylochinons (II) mit Methylamin zum Bismethylaminoxylchinon (III) und Kochen des letzteren mit verd. Schwefelsäure.



Bucherer.

1. A. Eibner und H. Merkel. Zur Konstitution des Chinophtalons. Über die Alkaliverbindungen desselben und seines Isomeren. 2. A. Eibner und K. Hofmann. Zur Kenntnis der Isophtalone. 3. A. Eibner und K. Hofmann. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Chinophtalone, Isochinophtalone und Chinophtaline. 4. A. Eibner und K. Hofmann. Zur Frage der Existenz der Isopyrophtalone. Berl. Berichte **37**, 3006 bis 3026. 24./9. [1. 1./4., 2. u. 3. 23./4., 4. 14./7.] 1904. München.)

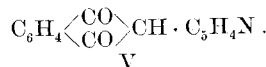
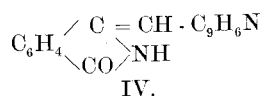
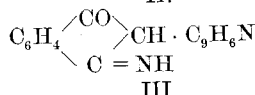
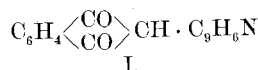
Zu 1. Verff. fanden, daß das Chinophtalon, das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid + 1 Mol. Chinaldin, sich in eine Na- und K-Verbindung überführen läßt, am zweckmäßigsten mittels der Alkoholate. Diese salzartigen Verbindungen werden durch viel Wasser leicht dissoziiert in Chinophtalon und Alkalihydroxyd. In gleicher Weise läßt sich das isomere Isochinophtalon in eine Alkaliverbindung überführen, die aber bei der Hydrolyse nicht die Isoverbindung, sondern das Chinophtalon liefert, also eine Isomerisierung erleidet. Eibner fand, daß die Alkoholatreaktion sich auch auf die Homologen des Chinophtalons ausdehnen läßt, und zieht daraus den Schluß, daß alle diese Verbindungen nicht Phtalidderivate sind, sondern substituierte Indandione (I).

Zu 2. Verschieden von der Wirkung der Alkalialkoholate ist die der wässrigen Alkalien auf Isochinophtalon, indem dasselbe bei längerem Kochen mit goldgelber Farbe in Lösung geht. Da-

bei entsteht in guter Ausbeute die Chinolyacetophenon-o-carbonsäure, woraus Verff. auf die phtalidartige Konstitution des Isochinophtalons schließen. Die Säure reagiert als Keton einerseits und als Methylenverbindung andererseits sowohl mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, als auch mit Nitrit und liefert bei der Einwirkung von Diazoverbindungen, unter Abspaltung des Phtalsäurerestes, ein Chinolyformazyl (II). Durch Überschmelzen oder durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 findet Ringschluß zum Chinophtalon statt. Auch an den Homologen des Isophtalons haben Verff. sowohl die Umlagerung mittels der Alkoholate vollziehen und auf diesem indirekten Wege aus ihnen die entsprechenden Chinophtalone darstellen können, als auch die Ketonsäurespaltung und Formazylbildung als eine allgemeine Erkennungsreaktion für Isochinophtalone nachgewiesen.

Zu 3. Die Ketonnatur des Chinophtalons konnte nicht durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chinophtalon selbst, wohl aber auf dessen Anilinverbindung festgestellt werden, wobei Anilin durch Phenylhydrazin verdrängt wird. Aus dem Isochinophtalon erhielten Verff. ähnlich wie aus dem Chinophtalon neben einem Perbromid ein Monobromderivat, das aber im Gegensatz zum Bromchinophtalon sein Br leicht gegen H vertauscht. Verff. haben ferner auch die NH_3 -Derivate der Chinophtalone, das α - und β -Chinophtalin, untersucht, denen sie die Konstitution III und IV zuschreiben, und zwar auf Grund der erhaltenen Bromderivate und des Verhaltens des tetrabromierten β -Derivats gegen wässrige Alkalien, wobei unter gleichzeitiger Entbromung die erwähnte o-Carbonsäure entsteht. Zum Schluß machen Verff. Vorschläge bezüglich der Nomenklatur.

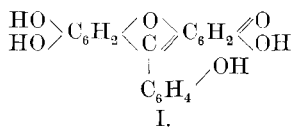
Zu 4. Bei der Untersuchung des Pyro- und Isopyrophtalons (Produkte, die bei der Kondensation des Pikolins mit Phtalsäureanhydrid entstehen) haben Verff. gefunden, daß beide Körper identisch und als Indandionderivat (V) anzusehen sind. Die Pyridin- unterscheiden sich von den Chinolinderivaten nicht unwesentlich durch ihren stärkeren Säurecharakter, der darin zutage tritt, daß die Na-Verbindungen durch Wasser nicht, wie die entsprechenden Chinophtalone (s. I.), hydrolytische Dissoziation erleiden.



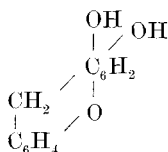
Bucherer.

C. Liebermann und S. Lindenbaum. Über die Kondensation von Oxyhydrochinon mit Aldehyden.
(Berl. Berichte **37**, 2728—2738. 9./7. [27./6.] 1904. Berlin.)

In Fortsetzung ihrer Versuche (vgl. das Ref. in dieser Z. **18**, 382) haben Verff. die Kondensation des Acetaldehyds näher studiert und alsdann die Reaktion weiter auf den Protocatechualdehyd, sowie den o- und p-Oxybenzaldehyd ausgedehnt. Für die Isolierung und Reinigung der entstehenden Polyoxyfluorone erwies sich, wie früher, die Darstellung der Sulfate als besonders geeignet. Für den Charakter dieser neuen Körper als kräftige Beizenfarbstoffe sind die Hydroxyle des Benzaldehydrestes von auffallend geringer Bedeutung. Bei der Kondensation des Salicylaldehyds mit Oxyhydrochinon verläuft die Synthese in zwei Richtungen, nämlich 1: 2, im Verhältnis 1: 2, wobei das normale 9-Phenyl-2, 3, 7, 2'-Tetraoxyfluoron (I) entsteht, andererseits im Verhältnis 1: 1, was, unter gleichzeitiger Reduktion, die Bildung eines Dioxyxanthens, wahrscheinlich von der Konstitution II zur Folge hat. Durch Oxydation der Acetylverbindung und nachfolgende Verseifung erhält man das entsprechende Dioxyxanthon, das nur sehr schwach auf Beizen zieht. Bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Resorcin verläuft die Reaktion nur im Verhältnis 1: 1, führt aber zu Körpern von bisher unbekannter Konstitution.



I.



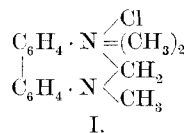
II.

Bucherer.

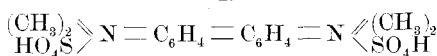
Richard Willstätter und Ludwig Kalb. Über chinoide Derivate des Benzidins. (Berl. Berichte **37**, 3761—3775. 22./10. [10./10.] 1904. München.)

Bei der Oxydation des Tetramethylbenzidinchlorhydrats mit FeCl_3 erhielt Ch. Lauth ein in grünen Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat, dem er die Formel I zuschreibt. Durch überschüssige Säure schlägt seine Farbe in Orange um. Verff. erhielten bei der Oxydation von Dimethylanilin mittels KMnO_4 in kalter schwefelsaurer Lösung das orangegelbe Derivat des Tetramethylbenzidins in Form seines Sulfats von der Zusammensetzung $(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2)\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Abweichend von Lauths Ansicht schreiben sie diesem Körper die Konstitution II zu, während von den drei für das grüne Chlorhydrat in Betracht kommenden Formeln ihnen die mit III bezeichnete die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. Die orangegelben Verbindungen gehen durch teilweise Absättigung der Säuren (auch schon durch Acetat) in die grünen Formen über; ähnlich verhält sich das Perjodid IV, das durch Hydrolyse leicht in ein Perjodid der grünen Reihe übergeht. Gegen Alkalien sind die

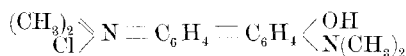
Oxydationsprodukte unbeständig, indem sie in Tetramethylbenzidin zurückverwandelt werden. Durch SO_2 und Sulfite werden sie teils in gleicher Weise reduziert, teils in eine Sulfonsäure jener Base übergeführt, die auch durch direkte Sulfonierung erhalten werden konnte.



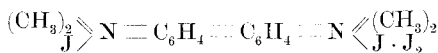
I.



II.



III.



IV.

Bucherer.

Arthur Mothwurf. 1. Über die Einwirkung von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin. 2. Über Tri-p-tolylcarbinol. (Berl. Berichte **37**, 3150 bis 3163. 24./9. [5./8.] 1904. München.)

Zu 1. Verf. hat sich mit der Untersuchung des von Baeyer und Villiger erhaltenen Kondensationsprodukts aus Triphenylcarbinol und Hydroxylamin beschäftigt und gefunden, daß dasselbe ein Bistriphenylmethylhydroxylamin vom F. 184° und der wahrscheinlichen Konstitution $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2\text{N} \cdot \text{OH}$ ist. Mit 1 Mol. Methylalkohol verbindet sich dasselbe zu einer Substanz vom F. 182° , ein Umstand, der bei der Elementaranalyse anfänglich Schwierigkeiten bezüglich der Konstitutionsbestimmung verursacht hatte. Der Körper vom F. 184° wird beim Kochen mit Säuren leicht gespalten und kann auch aus Carbinolchlorid und freiem $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ erhalten werden. Wendet man in diesem Falle überschüssiges $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ an, so erhält man das Monotriphenylmethylhydroxylamin von der Konstitution $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

Zu 2. Im Anschluß an die Arbeiten von Baeyer über die basische Natur des Tri-p-Anisylcarbinols hat Verf. prüfen wollen, ob einen ähnlichen Einfluß im Sinne einer Steigerung der basischen Eigenschaften auch andere, und zwar gesättigte Gruppen auszuüben vermögen. Es zeigte sich, daß 3 Methylgruppen in p-Stellung ungefähr die gleiche Wirkung besitzen wie eine p-Methoxylgruppe. Das Tritolylcarbinol wurde nach der Methode von Grignard aus p-Jodtoluol und p-Toluylsäureester dargestellt und mit Hilfe einer Eisessigverbindung in kristallisierter Form erhalten. Es läßt sich mittels $\text{Zn} + \text{HJ}$ zum Methanderivat reduzieren, durch konz. HCl ins Chlorid und durch gasförmige HBr (in Benzollösung) ins Bromid überführen. Mit negativen Metallchloriden bildet es Doppelsalze, z. B. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}$. Von weiteren Derivaten wurden u. a. dargestellt der Carbinoläthyläther, das Cyanid, Rhodanid, die Sulfonsäure, das Amin, Anilid, Phenylhydrazid und die diesem entsprechende Azoverbindung $\text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gegen Hydroxylamin verhält sich das Carbinol ganz entsprechend dem Triphenylcarbinol (s. o.). Schließlich erhielt Verf.

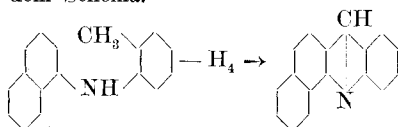
durch Nitrierung des Carbinol- und Methanderivats die Tri- und Hexanitroverbindungen. *Bucherer.*

Johannes Scheiber. Über das *N- α -Naphthylhydroxylamin*. (Berl. Berichte **37**, 3055—3057. 24./9. [21./7.] 1904. Leipzig.)

Bei der Untersuchung des aus α -Nitronaphtalin entstehenden Hydroxylamins, für dessen Darstellung Verf. eine sehr bequeme und ergiebige Vorschrift gibt, hat er z. T. andere Ergebnisse erhalten als frühere Forscher. Als Fp. fand er 78 bis 79° (Wacker 72°), und die Zusammensetzung entsprach nach seiner Analyse der Formel $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OH + H_2O$ (nicht $C_{10}H_7 \cdot NHOH$ nach Wacker). Das Wasser scheint nicht Kristallsondern Konstitutionswasser zu sein. Im übrigen stimmen die Eigenschaften des Naphthylhydroxylamins mit denen der gewöhnlichen Arylhydroxylamine überein. *Bucherer.*

Fritz Ullmann und Antonio La Torre. Über eine neue Bildungsweise von Naphtakridinen. (Berl. Berichte **37**, 2922—2928. 24./9. [15./7.] 1904. Genf.)

Verff. fanden, daß die o-Tolynaphtylamine durch Erhitzen mit Schwefel, oder besser mit Bleioxyd, in Naphtakridine übergehen, z. B. das α -Derivat nach dem Schema:



Die so entstehenden Verbindungen sind identisch mit den aus den Anhydrobenzaldehydnaphthylaminen erhaltenen sogen. α - und β -Chrysidinen von Pictet und Ehrlich. Von beiden Naphtakridinen wurden Derivate dargestellt (Pikrate, Nitrate, Chloride, Jodmethylate usw.) *Bucherer.*

I. R. Scholl und H. Berblinger. Über die Bromierung des 1,5-Diamidoanthrachinons. **2. F. Kačer und R. Scholl.** Über einige Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe. **3. Roland Scholl.** Über die Nitramine der Anthrachinonreihe. (Berl. Berichte **37**, 4180—4187 u. 4427—4448. 12./11. [31./10.] bzw. 26./11. [7./11.] 1904. Karlsruhe.)

Zu 1. Verff. beschäftigen sich mit den in verschiedenen Patenten der Firma Friedr. Bayer u. Co. und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik beschriebenen Di- und Tetrabrom-1,5-diamidoanthrachinonen. Die Einwirkung von Brom auf 1,5-Diamidoanthrachinon verläuft sehr verschieden, je nachdem ob sie mit trockenem Brom oder in Gegenwart von Wasser ausgeführt wird. Im ersteren Falle entstehen Dibromdiamidoanthrachinonperbromide, die, mit Bisulfit behandelt, Brom abgeben und in 2,6-Dibrom-1,5-diamidoanthrachinon übergehen, während sie unter dem Einfluß des Wassers ein 2,4,6,8-Tetrabromderivat bilden, das mit demjenigen identisch ist, welches bei der direkten Einwirkung wässrigen Broms entsteht. Bemerkenswert ist die Eigenschaft der bromierten Diamidoanthrachinone, bei der Behandlung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Tetraacetylderivate zu liefern.

Zu 2. Verff. bezwecken mit ihrer Arbeit eine Ergänzung der früheren Angaben über den gleichen

Gegenstand. Ihre Untersuchungen erstrecken sich auf das 1-Monoamido- sowie das 1,5-, 1,3- und 1,8-Diamidoanthrachinon. Die Diazoniumsulfate aus den letzten beiden Diamidoverbindungen sind leicht löslich und lassen sich von dem entsprechenden Derivat des 1,5-Diamidoanthrachinons leicht abtrennen. Das Diazoniumsulfat aus 1-Amidoanthrachinon, das ebenso wie die anderen Diazoniumverbindungen in konz. Schwefelsäurelösung dargestellt wurde, ist in Wasser mäßig leicht löslich. Durch Kuppeln mit β -Naphthol und R-Salz wurden aus den Diazoniumverbindungen die entsprechenden Azofarbstoffe, durch das übliche Umkochen die entsprechenden Oxyanthrachinone, in guter Ausbeute, erhalten.

Zu 3. Während primäre aromatische Basen sich durch HNO_3 allein bisher nicht in Nitramine ($R \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot NH \cdot NO_2$) verwandeln ließen, hat Verf. gefunden, daß die Amidoanthrachinone und ihre Kernsubstitutionsprodukte durch HNO_3 vom spez. Gew. 1,5—1,52 direkt in Nitramine übergehen, wobei gleichzeitig auch eine weitere Nitrierung in o- oder p-Stellung stattfindet. Die gewöhnlichen Anthrachinonnitramine sind bei gewöhnlicher Temperatur z. B. beständig, mit der Zahl der im Kern befindlichen Nitrogruppen werden sie explosiver. Die Nitramine lassen sich auf dem üblichen Wege denitrieren, z. B. durch Behandeln mit leicht nitrierbaren Substanzen, wie Phenole, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, sei es für sich oder in Gegenwart von Säuren. Es zeigte sich hierbei, daß im Kern befindliche Nitrogruppen einen festigenden Einfluß auf die an den Stickstoff gebundene Nitrogruppe auszuüben vermögen, so daß es in vielen Fällen der Anwendung stärkerer Mittel (konz. H_2SO_4 + Phenol) bedarf. Statt des Phenols können auch Amidoanthrachinone Verwendung finden, die hierbei die aufgenommenen Nitrogruppen in den Kern wandern lassen. Der experimentelle Teil behandelt die Nitramine aus β -Amidoanthrachinon, 1,5-Diamidoanthrachinon und dem 2,6-Di- sowie dem 2,4,6,8-Tetrabromderivat des letzteren. *Bucherer.*

Julius Schmidt und Gustav Ladner. Über das 9.10-Dichlor-, das 9.10-Dibromphenanthren und eine neue Bildungsweise des o-Dichlorbenzols. (Berl. Berichte **37**, 4402—4405. 26./11. [3./11.] 1904. Stuttgart.)

Bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf das 9.10-Bromnitrophenanthren erhielten Verff. statt des erwarteten Nitroamidoderivates das 9.10-Dichlorphenanthren. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt bei der Einwirkung von Chlorammonium allein bei einer Temperatur von 320°. Bei ihrer Ausdehnung auf das o-Bromnitrobenzol führte die Reaktion in analoger Weise zum o-Dichlorbenzol. Ersetzt man das NH_4Cl durch NH_4Br , so entstehen die entsprechenden Dibromprodukte. Die m- und p-Substitutionsprodukte reagieren, ebenso wie die Monoderivate, nicht. *Bucherer.*

A. Werner und A. Egger. Zur Kenntnis des sog. Dibromphenanthrens. (Berl. Berichte **37**, 3026 bis 3028. 24./9. [16./7.] 1904. Zürich.)

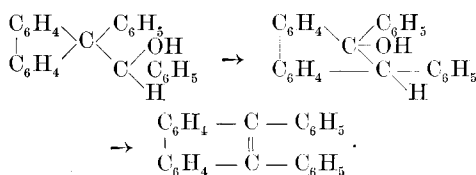
Verff. haben sich mit den Bromderivaten des Phenanthrens beschäftigt, da über diese Produkte noch wenig bekannt ist. Sie haben gefunden, daß Phenanthren bei der Bromierung in CS_2 -Lösung ein wirk-

liches Dibromderivat liefert, daß hingegen ein von J e t t e r erhaltenes und als β -Dibromphenanthren bezeichnetes Produkt, das sich bei der Bromierung in ätherischer Lösung bildet, als D i b r o m f l u o r e n anzusprechen ist. Seinen Ursprung verdankt es einer Verunreinigung des Phenanthrens durch Fluoren.

Bucherer.

A. Werner und A. Grob. 9,10-Diphenylphenanthren, ein Produkt intramolekularer Umlagerungen. (Berl. Berichte **37**, 2887—2903. 24./9. 1904. [Juni]. Zürich.)

Der aus dem Benzoylphenylfluoren oder Diphenylphenylbenzoylmethan durch Addition von H_2 intermediär entstehende Alkohol erfährt sofort eine Anhydrierung zu einem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, der von K l i n g e r und L o n n e s bereits untersucht wurde. Verf. nehmen an, daß hierbei eine Umlagerung stattfindet im Sinne der folgenden Formeln:



Verf. konnten ihre Annahme bestätigen durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs zum o-Dibenzoyldiphenyl, das auch direkt synthetisch aus o-Brombenzophenon und Cu-Pulver dargestellt werden konnte, und welches durch die Zinkstaubdestillation wieder ins Diphenylphenanthren zurück verwandelt wird. Einen weiteren Beweis für seine Auffassung brachte Werner durch die Synthese des Diphenylphenanthrens, ausgehend vom Phenanthrenchinon, durch Kondensation mit Phenylmagnesiumbromid und nachfolgende Reduktion mittels HJ und P. Auf Grund dieser Ergebnisse glauben Verf., dem aus Diphenylphenanthron durch Reduktion entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, die analoge Konstitution eines 9,10-Diphenylphenanthrens zuschreiben zu dürfen.

Bucherer.

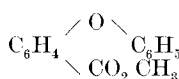
C. Graebe. Über die Bildung von Phenanthren aus Fluoren. (Berl. Berichte **37**, 4145 f. 12./11. [27./10] 1904. Genf.)

Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von W e r n e r und G r o b (s. vorsteh. Referat) über die Bildung von Phenanthren aus Fluorenderivaten teilt Verf. einige ältere Versuche mit, die die Herstellung des im Teer enthaltenen Fluoranthens aus dem Äthylfluoren bezweckten und zwar durch pyrogene Reaktion. Verf. erhielt aber statt des gewünschten Kohlenwasserstoffs in nicht unbedeutlicher Ausbeute Phenanthren. Auf analogem Wege konnte letzteres auch aus Methylfluoren erhalten werden. Ebenso wenig aber wie die pyrogene Reaktion erwies sich Erhitzen des Äthylfluorens mit PbO als geeignet zur Darstellung des Fluoranthens. Verf. vermutet, daß der dabei entstehende Kohlenwasserstoff 9-Methylphenanthren sein könnte.

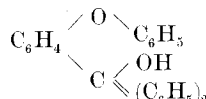
Bucherer.

Fritz Ullmann und Gadiant Engi. Über 9-Diphenylxanthhen. (Berl. Berichte **37**, 2367—2374. 25./6 [6./6.] 1904. Genf.)

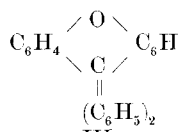
Die Synthese des Diphenylxanthens (III) führten die Verf. auf zweierlei Weise aus: 1. ausgehend vom Methylester der Phenyläthersalicylsäure (I) mittels $C_6H_5.Mg.Br$ über das Phenoxytriphenylcarbinol (II), das sehr leicht, z. B. in Eisessiglösung durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure, Ringschluß zum Diphenylxanthen erleidet, und 2. ausgehend vom Xanthon (IV), das, gleichfalls mittels $C_6H_5.Mg.Br$, zunächst in Phenylxanthidrol (V), alsdann durch Kondensation mit Anilin in Aminodiphenylxanthen (VI) und durch Entamidierung in das Diphenylxanthen übergeführt werden kann. Dasselbe besitzt den F. 200° , hat aber keine basischen Eigenschaften.



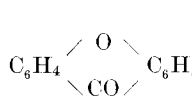
I.



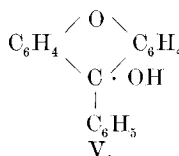
II.



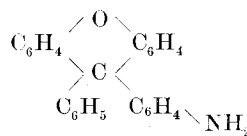
III.



IV.



V.



VI.

Bucherer.

Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäure ($\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 5$). (Nr. 160 170 Kl. 12q. Vom 4./8. 1904 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäure

($\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 5$),

darin bestehend, daß man p-Phenylendiaminsulfosäure diazotiert und die entstandene Diazoverbindung verkocht. —

Gegenüber dem bisher üblichen Herstellungsverfahren durch Nitrieren von Acetylmetanilsäure, Abspalten der Acetamidogruppe durch Erhitzen der Nitrosäure mit Alkalien unter gleichzeitiger Ersetzung durch die Hydroxylgruppe und Reduktion der Nitrophenolsulfosäure bietet das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß die Verwendung des Essigsäureanhydrids zur Acetylierung vermieden wird, daß ferner kein Acetamid als lästiges Nebenprodukt auftritt, und endlich kein Verlust an Ausgangsmaterial vorkommt, wie er bei dem älteren Verfahren durch gleichzeitige, nie vollständig vermeidbare Bildung von Nitroresorcin durch Ersetzung der Sulfogruppe durch Hydroxyl eintritt.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-o-chlor-o-kresol ($\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$). (Nr. 160 304. Kl. 12q. Vom 20./12. 1903 ab. Dr. F. Raschig in Ludwigshafen a. Rh.)

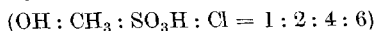
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-o-chlor-o-kresol

($\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$),

darin bestehend, daß man die o-Kresol-p-sulfosäure

($\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$)

chloriert und die entstandene o-Chlor-o-kresol-p-sulfosäure



nitriert.

Das Verfahren gestattet die Nitrierung in p-Stellung zum Hydroxyl, während bei unmittelbarer Nitrierung des o-Kresols die Nitrogruppe überwiegend in die zweite o-Stellung tritt. Die bisher unbekannte o-Chlor-o-kresol-p-sulfosäure entsteht, indem man 100 kg o-Kresol mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäuremonohydrat einige Stunden auf etwa 100° erhitzt, zu der entstandenen p-Sulfosäure 800 l Wasser gibt und langsam Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 70 kg einleitet. Nach Abfiltrieren von geringen Mengen gleichzeitig gebildeten Dichlor-o-kresols wird durch Einrühren von 80 kg Natronsalpeter nitriert, was unter heftiger Reaktion geschieht. Das p-Nitro-o-chlor-o-kresol scheidet sich in Form einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit aus. Das Produkt kann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Der Körper ist, da p-Aminophenole als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe wichtig sind, wegen seiner glatten und billigen Herstellbarkeit für diese Industrie von Interesse. *Karsten.*

II. 14. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung blauer Amidomonoazofarbstoffe. (Nr. 160 281. Kl. 22a. Vom 24./10. 1903 ab. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung blauer Amidomonoazofarbstoffe aus Chlorchromotropsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorchromotropsäure mit den Diazoverbindungen des p-Nitranilins, des Chlor-p-nitranilins oder des 2,5-Nitroamidohydrochinondimethyläthers kombiniert und die erhaltenen Nitroazofarbstoffe zu Amidoazofarbstoffen reduziert. —

Die Chlorchromotropsäure wird durch Behandeln der 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure mit unterchloriger Säure oder Hypochloriten erhalten, wobei das Chlor wahrscheinlich in o-Stellung zu einem Hydroxyl tritt. Die Säure kuppelt noch mit Diazoverbindungen, während andere Monosubstitutionsprodukte der Chromotropsäure technisch nicht mehr kupplungsfähig sind, doch scheint die Kupplung glatt nur mit den Nitrodiazokörpern zu verlaufen. Die Nuance der Farbstoffe ist gegenüber denen aus Chromotropsäure selbst stark nach Blau verschoben, was auch auf die durch Reduktion daraus erhaltenen Amidoazofarbstoffe zutrifft. Die Farbstoffe werden auf Wolle in saurem Bade gefärbt. *Karsten*

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe. (Nr. 159 942. Kl. 22b. Vom 27./1. 1904 ab. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man auf die Hydroazine der Anthrachinonreihe und deren Derivate, wie sie beispielsweise nach den Patenten 129 845 und Zusätzen, 133 686,

147 872, 158 287 und 158 474 (siehe diese Z. 17, 116 [1904]; 18, 835) erhalten werden können, in saurer Lösung Formaldehyd einwirken läßt. —

Die Farbstoffe unterscheiden sich von den Ausgangsprodukten im allgemeinen durch größere Löslichkeit, sowie durch die grünere Nuance der damit in der Küpe erhaltenen Färbungen. Die mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung erhaltene Küpe liefert auf ungebeizter Baumwolle grünblaue Nuancen von großer Reinheit und hervorragender Echtheit. Die chemische Natur der neuen Körper ist noch nicht bestimmt. Sie entstehen sehr leicht, wenn man das Hydroazin einfach in konz. Schwefelsäure löst und Formaldehyd zugibt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aryläthern des Anthrachinons und seiner Derivate. (Nr. 158 531. Kl. 12q. Vom 12./5. 1903 ab. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aryläthern des Anthrachinons und seiner Derivate, darin bestehend, daß man auf negativ substituierte Anthrachinonderivate einwertige Phenole in Form ihrer Alkalisalze bzw. bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Mitteln einwirken läßt. —

Die nach dem Verfahren entstehenden Phenoläther der Anthrachinonreihe waren bisher nicht bekannt. Bei Einwirkung mehrwertiger Phenole auf Anthrachinon bzw. dessen Derivate nach Patent 108 836 und 109 344 entstehen vielmehr fluoresceinartige Farbstoffe durch Substitution in der Ketogruppe bzw. lediglich Additionsprodukte. Hier dagegen werden durch Austausch beispielsweise der Nitrogruppe, der Sulfogruppe und der Halogene Oxyanthrachinonaryläther erhalten, die wertvolle Ausgangsmaterialien für die Farbstoffdarstellung bilden. Beschrieben sind beispielsweise: Erythrooxyanthrachinonphenyläther aus Anthrachinon- α -monosulfosäure oder α -Mononitroanthrachinon oder α -Bromanthrachinon, ferner die in analoger Weise erhältlichen Anthrarufindiphenyläther, β -Oxyanthrachinonphenyläther, Anthrarufindi- β -naphtyläther und viele andere, betreffs deren auf die Patentschrift verwiesen werden muß. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten. (Nr. 160 104. Kl. 12o. Vom 14./11. 1903 ab. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man zwecks Abspaltung von α -Sulfogruppen Anthrachinon- α -sulfosäuren und deren Derivate bei Gegenwart von Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt. —

Während nach den Patenten 149 801 und 157 123 (s. diese Z. 17, 789 und 18, 387) Anthrachinon oder Anthrachinon- α -sulfosäure durch Behandlung mit Sulfonierungsmitteln in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in α -Stellung sulfoniert werden, gestattet das vorliegende Verfahren umgekehrt die Abspaltung der α -Sulfogruppen, die ohne die Gegenwart von Quecksilberverbindungen meist nicht oder nur unvollkommen gelingt.

Beispiel. 10 kg anthrachinon-*a*-sulfosaures Kalium werden mit 100 kg Schwefelsäure von 60° Bé. und 0,5 kg Merkursulfat auf 190—200° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Abspaltung der Sulfogruppe eingetreten. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser, wobei sich das Anthrachinon als gelblich-weißer Niederschlag abscheidet.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von o-Monobrom-*a*-amidoanthrachinonen. (Nr. 160 169. Kl. 12q. Vom 8./1. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Monobrom-*a*-amidoanthrachinonen, darin bestehend, daß man bei der Bromierung die theoretische Menge oder eine die Theorie nicht wesentlich übersteigende Menge Brom anwendet. —

Die Bildung der Monobromverbindung beruht auf der Anwendung weniger energischer Reaktionsbedingungen, als sie im Verfahren des Patents 115 048 zur Anwendung kommen, wo Dihalogen-derivate erhalten werden, welche mit Arylaminen blaue Farbstoffe bilden, was die vorliegenden Produkte nicht tun, die aber ein wertvolles Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe, z. B. nach Patent 158 287 (s. diese Z. 18, 548), bilden. Näher beschrieben ist die Bromierung von *a*-Monoamidoanthrachinon und 1-Amido-5-nitroanthrachinon.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe. (Nr. 160 395. Kl. 22d. Vom 10./2. 1904 ab. Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung rötlicher, in Schwefelalkalien löslicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Resorcin mit Schwefel unter Zusatz von Formylverbindungen aromatischer Basen auf höhere Temperatur erhitzt. —

Beispiel: 1 T. Formanilid, 2 T. Resorcin, etwa $\frac{1}{2}$ T. Glycerin werden mit 2 T. Schwefel unter Umrühren auf 180—185° erhitzt. Es wird auf dieser Temperatur etwa 5 Stunden gehalten.

Das Produkt färbt ungebeizte Baumwolle im schwefelalkalischen Bade in rötlichem Ton. In analoger Weise wird bei Verwendung von Formyl-o-toluidin, Formyl-p-toluidin, Formylbenzidin verfahren. Das Verhältnis zwischen Resorcin, Formylverbindung und Schwefel kann wechseln, wodurch ebenso wie durch Änderung der Temperatur die Nuance etwas verändert wird.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen Schwefelfarbstoffen. (Nr. 160 109. Kl. 22d. Vom 8./3. 1904 ab. K. Oehler in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die durch Kombination der Diazverbindungen leicht flüchtiger aromatischer Amine mit Monoacetyl-toluyldiamin ($\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 = 1 : 2 : 4$) darstellbaren Azofarbstoffe mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart von Benzidin, auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Ätz- oder Schwefelalkalien behandelt. —

Die erhaltenen Farbstoffe besitzen eine lebhafte klare Nuance, die beim Nachchromieren nur unwesentlich verändert wird. Gegenüber den Farbstoffen nach den Patenten 82 748, 145 763, 146 917, zu deren Darstellung acidylierte Amine benutzt werden, sind sie durch die absolute Waschechtheit schon der nichtchromierten Färbungen ausgezeichnet. Beispielsweise wird der Farbstoff aus diazotiertem Anilin und Monoacetyl-toluyldiamin mit der gleichen Menge Benzidin und der fünffachen Menge Schwefel gemischt auf 220—240° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und durch Erwärmen mit Natronlauge auf 110—120° löslich gemacht. Wenn man ohne Benzidinzusatz schmilzt, so ist der Farbstoff etwas schwerer löslich. Das Mischungsverhältnis der Komponenten kann geändert werden.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines Trioxyphenylrosindulins. (Nr. 160 789. Kl. 22c. Vom 12./4. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 077 vom 4./12. 1902; s. diese Z. 18, 551 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 158 077 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das Trioxyphenylrosindulin nicht durch Verschmelzen der zur Bildung desselben erforderlichen Substanzen, sondern durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung darstellt. —

Das nach dem Hauptpatent durch Verschmelzen von Substanzen, die 1,4-Naphtylendiamin liefern können, mit p-Amidophenol und Salzsäure, eventuell unter Ersatz eines Teiles des p-Amidophenols durch m- oder p-Nitranilin (Patent 158 100), erhaltene Trioxyphenylrosindulin wird nach vorliegendem Verfahren in ausgezeichneter Reinheit erhalten.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffs. (Nr. 160 790. Kl. 22d. Vom 12./4. 1904 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 152 373 vom 12./6. 1903; s. diese Z. 18, 552.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens nach Patent 152 373, darin bestehend, daß man das dort verwendete Trioxyphenylrosindulin durch dasjenige Produkt ersetzt, welches man nach dem Verfahren des Patents 160 789, Zusatz zum Patente 158 077, erhält. —

Der Farbstoff besitzt gegenüber dem des Hauptpatents eine reinere und röttere Nuance.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylrosindulinen. (Nr. 160 815. Kl. 22c. Vom 15./4. 1904 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 158 077 vom 4./12. 1902; s. diese Z. 18, 551 [1905].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 158 077 und die Zusätze — 158 101 und 160 789 — geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das Benzolazo-*a*-naphtylamin durch Benzolazomonoaryl-*a*-naphtylamin bzw. durch Monoaryl-1,4-diamidonaphtalin ersetzt. —

Durch Verschmelzen der im Anspruch genannten Körper mit p-Amidophenol bzw. durch Kochen in wässriger oder alkoholischer Lösung

werden reinere und blauer färbende Produkte erhalten als bei Anwendung der nicht arylierten α -Naphtylaminderivate des Hauptpatents.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs. (Nr. 160 816. Kl. 22d. Vom 15./4. 1904 ab. Kalle & Co. A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 152 373 vom 12./6. 1903.)

Patentanspruch: Der Ersatz des in dem Verfahren

des Patents 152 373 verwendeten Trioxyphenylrosindulins durch dasjenige Produkt, welches man nach dem Verfahren des Patents 160 815, Zusatz zum Patent 158 077, erhält (siehe vorst. Ref.). —

Durch Verschmelzen des mittels Benzolazomonoaryl- α -naphtylamins erhaltenen Trioxyphenylrosindulins erhält man einen Schwefelfarbstoff, der die Baumwolle wesentlich reiner und blauer anfärbt und anscheinend noch seifenechter ist als der des Hauptpatents.

Karsten.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Brüssel. Nach dem Moniteur des Interets Materiels ist im März in Brüssel eine weitere **Kunstseidefabrik**, die *Société générale de la soie artificielle* Linkmeyer gegründet worden. Die Gesellschaft bezweckt die Ausnutzung der belgischen, französischen, deutschen, englischen und amerikanischen Patente, die als Einlage gemacht worden sind. Als Entgelt sind den Einbringern hierfür 15 000 privilegierte Aktien in Höhe von 100 Fcs. und 8750 gewöhnliche Aktien ohne Wertangabe neben einer Summe von 10 000 Fcs. gewährt worden. Die übrigen, das Aktienkapital von 3 Mill. Fcs. ausmachenden 15 000 privilegierten Aktien sind gezeichnet und darauf 225 000 Fcs. eingezahlt worden. Von dem Gewinn sollen 5% zur Rücklage einer Reserve, 6% für eine den privilegierten Aktien zu zahlende Dividende und 10% zur Bildung eines Spezialfonds zur Neubildung von Kapital verwendet werden. Von dem verbleibenden Rest erhalten die Administratoren und Kommissare 10%. Der dann noch vorhandene Rest wird mit 50% an die privilegierten Aktien oder Genußscheine und mit 50% an die gewöhnlichen Aktien verteilt. *Cl.*

Neu-York. **Patentscheidung in Sachen der Société Fabriques de Produits Chimiques de Thawn et de Muhlhouse gegen George Lueders.** Gegenstand des Patentstreits war das *Baur*sche U. S. Patent Nr. 451 847 vom 5./5. 1891 für künstlichen Moschus. In diesem Patent befindet sich die folgende Stelle: „Die Erfindung hat zum Gegenstande ein neues Produkt, „künstlicher Moschus“ genannt, welches dieselben Geruchseigenschaften als der natürliche Moschus hat und an dessen Stelle benutzt werden kann. In meinem Patente Nr. 416 710 vom 10./12. 1889 habe ich ein Verfahren beschrieben, künstlichen Moschus herzustellen, welches darin besteht, Toluol mit Halogenbutyl, z. B. Butylchlorid, Butyljodid oder Butylbromid und Aluminiumchlorid oder -bromid zu behandeln, die Mischung zu destillieren und die Dämpfe mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure zu behandeln, dann das so erhaltene Produkt in Alkohol aufzulösen und umzukristallisieren. Die gewonnene Substanz ist ein Trinitrokohlenwasserstoff in fester kristallisierter Form und besitzt die Eigenschaften, welche weiter unten angegeben sind.

Um diesen künstlichen Moschus zu erhalten, kann man auch in anderer Weise verfahren. Statt

Toluol kann man Xylol oder andere ähnliche Substanzen nehmen. Das entstandene Isobutylxylol liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein Gemisch von Nitrokörpern, welche bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure ein Trinitroderivat geben. Statt Toluol und Xylol können auch Kohlenwasserstoffe der Propyl- und Amylreihe angewendet werden. Die Erfindung, die unabhängig von einem bestimmten Verfahren ist, kann auch in anderer Weise ausgeführt werden. In obigem sind nur einige Beispiele angegeben.

Anspruch: Der hierin beschriebene künstliche Moschus, welcher ein Trinitroderivat des Toluols oder seiner Homologen ist und in fester kristallisierter Form vorkommt und durch seinen Geruch nach natürlichem Moschus charakterisiert ist.“

Während dieser Patentprozeß schwebte, reichten die Kläger einen sogenannten „Disclaimer“ ein, durch welchen sie das Patent und den Anspruch auf dasjenige Produkt zu beschränken suchten, welches nach dem älteren Patente dargestellt wird (Nr. 416 710 vom 10./12. 1888). Durch diesen „Disclaimer“ gestanden die Kläger zu, daß ein Verfahren bekannt war, das in dem Patente beanspruchte Produkt herzustellen, ehe dieses umstrittene Patent veröffentlicht wurde. Wenn dem so ist, dann muß das Patent für den Stoff ungültig erklärt werden, denn es ist ein Rechtsgrundsatz, daß man kein gültiges Stoffpatent für eine Substanz erhalten kann, wenn schon ein älteres Verfahren bekannt ist, nach welchem diese Substanz dargestellt werden kann.

Andererseits, wenn man das Patent gültig erklären könnte für das Produkt desjenigen Verfahrens, welches durch den „Disclaimer“ nicht betroffen wird, dann muß bewiesen werden, daß das Produkt des Verklagten nach diesem Verfahren dargestellt worden ist. Das ist aber nicht geschehen; es ist nur darauf Wert gelegt worden, zu beweisen, daß das Produkt des Verklagten durch den Stoffanspruch gedeckt wird.

Die Klage wird abgewiesen.

Damit ist ein überaus langwieriger und erbitterter Prozeß, welcher seit dem Jahre 1899 schwebte und mit allen Schikanen geführt wurde, in der ersten Instanz entschieden worden. *G. O.*

Nach dem Jahresbericht von 1904 der **United States Steel Corporation** bringt „The Iron Age“ über die wichtigsten, dieser Korporation angehörenden **Eisenhüttenwerke** folgende Angaben: