

dem die Wippe W durch den Haken b in der Stellung arretiert ist, welche die Figur zeigt.

Durch die Wasserstrahlpumpe wird darauf die Quecksilberluftpumpe sowie der bei R anzuschließende Rezipient vorevakuiert, und danach durch Lösen des Hakens b die Quecksilberpumpe eingeschaltet, welche nunmehr ohne jede Wartung arbeitet.

A b s t e l l e n: Die Wippe W wird durch den Haken i so arretiert, daß das kleine Glasgefäß e unten steht, danach läßt man Luft durch den Hahn K in die Pumpe ein.

Diese kurze Anweisung genügt für die Handhabung der Pumpe. Zur Erklärung ihrer Wirkungsweise noch folgendes:

Um Zeit zu sparen, wird die Quecksilberpumpe zweckmäßig erst in Bewegung gesetzt, nachdem sie selbst und der bei R anzuschließende Rezipient durch eine Wasserstrahlpumpe vorevakuiert ist.

Zu diesem Zweck wird die Wasserstrahlpumpe bei a geschlossen, nachdem die Wippe W durch den Haken b in der Stellung arretiert ist, welche Figur zeigt.

Glashahn H, welcher mit W durch einen Hebel in Verbindung steht, ist nunmehr so gestellt, daß die Wasserstrahlpumpe die Luft in U verdünnt. Da auch der übrige

Teil der Pumpe durch die Rückschlagschwimmerventile f und d mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, so bleibt das Quecksilber vorläufig in Ruhe.

Nachdem vorevakuiert ist, wird durch Lösen des Hakens b die Pumpe eingeschaltet und arbeitet nunmehr ohne jede Wartung.

Das Gewicht des Quecksilbers in dem kleinen

Glasgefäß c bewirkt nämlich Umschlagen der Wippe W, wodurch H so gestellt wird, daß die Wasserstrahlpumpe gegen U abgeschlossen ist, und Luft in U eintritt. Da in O das Vakuum bestehen bleibt, steigt das Quecksilber durch r in O empor und treibt die dort noch befindliche Luft vor sich her, welche durch die schlängelförmige Kapillare und über d und f entweicht und von der Vorpumpe abgesaugt wird. Bei den Ventilen e und d kommt das Quecksilber zum Stehen.

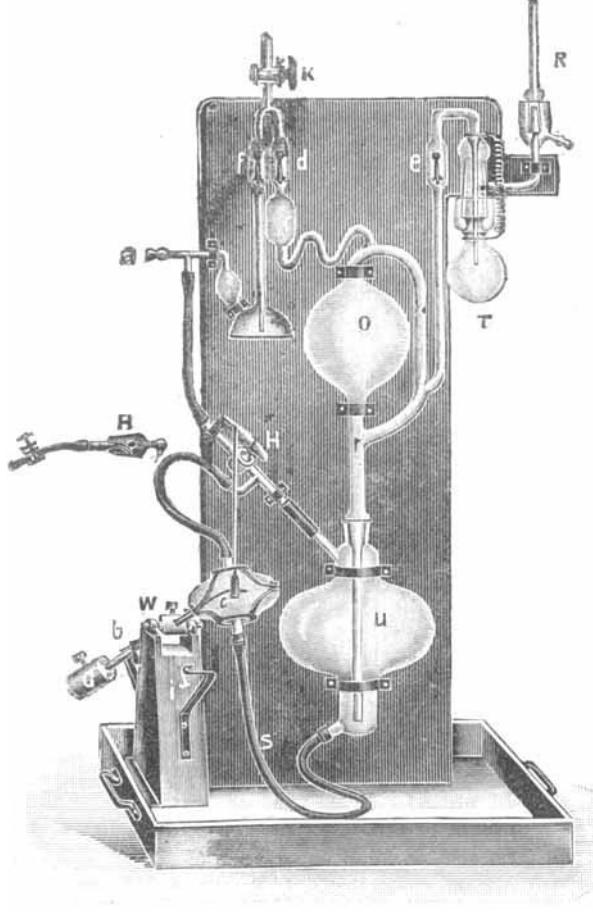
Hierbei ist das Quecksilberniveau in U gesunken, und das in c befindliche Quecksilber durch s nach U geflossen. Dadurch ist die Wippe W auf der Seite von e erleichtert, wird durch das Gegengewicht G zurückbewegt und stellt H so um, daß U gegen die Atmosphäre abgeschlossen, aber durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert wird. Infolgedessen beginnt das Quecksilber nach U zurückzufallen und erzeugt in O ein Torricellisches Vakuum. Sobald das Quecksilber in U genügend gestiegen ist, füllt es e an und bringt W zum Umschlagen, wonach die beschriebenen Vorgänge sich wiederholen.

Vor zü g e d e r P u m p e .

1. Sie arbeitet etwa doppelt so schnell wie die automatische Pumpe mit voller Quecksilberhöhe.

2. ist äußerst einfach zu handhaben;
3. ist bequem transportabel;
4. nimmt nur etwa $\frac{1}{10}$ des Raumes ein, welchen die unter 1 genannte Pumpe erfordert, und ist infolge ihrer Einfachheit sehr viel wohlfeiler als diese.

Die Pumpe wird geliefert von C. Richter, Berlin, Johannisstr. 14/15 und ist dieser Firma geschützt.



Referate.

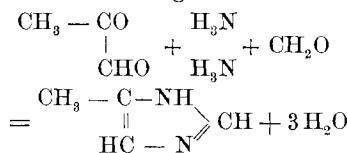
II. 5. Zuckerindustrie.

A. Windhaus und F. Knoop. Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol. (Berl. Beiträge 38, 1166 [1905].)

Es ist bekannt, daß Traubenzucker unter dem Einflusse verd. Alkalien verschiedene Umwandlungen

produkte bildet, unter denen namentlich auch Milchsäure auftritt. Verff. stellten Versuche an, ob etwa Ammoniak ähnlich wirke, und dabei eventuell Alanin resp. andere Amidosäuren entstehen könnten, wodurch eine physiologisch wichtige Verknüpfung von Kohlehydraten und Eiweißkörpern gegeben wäre. Eine Lösung von 1 kg Trauben-

zucker in 1,5 kg 15%igem Ammoniak unter Zusatz von $Zn(OH)_2$ (gefällt aus 1 g Zinksulfat) gab nach sechswöchentlichem Stehen einen braunen Niederschlag von 200 g, der sich als Zinksalz des $\alpha(\beta)$ -Methyylimidazols erwies. Es ist anzunehmen, daß der Traubenzucker nach Neef, Wohl und Buchner zunächst in Glycerinaldehyd und weiter in Methylglyoxal und Milchsäure zerfällt. Methylglyoxal, Formaldehyd und Ammoniak können dann nach der Gleichung:



Methylimidazol liefern.

Der Formaldehyd ist entweder ein primäres Zersetzungprodukt des Traubenzuckers, oder das Methylglyoxal zerfällt sekundär in Formaldehyd und Essigsäure. Das oben genannte Zinksalz gab bei der Zerlegung und Reinigung über das Oxalat 100 g Methylimidazol. Bei der Umwandlung des Traubenzuckers unter den genannten Bedingungen wird neben anderen noch undefinierten Produkten eine nicht unbeträchtliche Menge Saccharin gebildet.

Henri van Laer. Über einige nicht invertierende Hefen. (Centralbl. Bakteriol. 2. Abt. **14**, 550 bis 556. 17/6. 1905. Gand.)

Saccharomyzeten und verwandte Organismen (Torulaceae) ohne Sucrase gibt es gegenüber den Arten derselben Gruppen, welche Saccharose zu invertieren vermögen, verhältnismäßig wenige. Eine Klassifikation derselben auf Grund des vorhandenen oder fehlenden Inversionsvermögens, wie sie vielfach versucht wurde, erscheint ausgeschlossen. Die Bildung von Enzymen hängt von den Ernährungsbedingungen ab. Wenn bestimmte Enzyme entstehen, so können diese auch im Inneren der Zelle verbleiben und nicht durch die Zellwand hindurch ausgeschieden werden. Bei aeroben Organismen, wie bei den Mycodermaarten, kann das Oxydationsvermögen größer sein als das Inversionsvermögen, und deshalb auch Invertzucker in der Nährflüssigkeit fehlen, ohne daß deshalb auf die vollständige Abwesenheit von Sucrase geschlossen werden dürfte. Wenn man mit anderen nicht invertierenden Organismen ohne Einwirkung auf Saccharose arbeitet, welche in geringerem Grade aerob sind als Mycoderma cerevisiae, so findet man unter diesen solche, welche in gewissen Hefezuckerwässern nicht nur Invertzucker erzeugen, sondern auch im Inneren der Zellen die Gegenwart von Sucrase nachzuweisen erlauben. Verf. hat Sacch. hyalosporus, Sacch. farinosus, Sacch. anomalous var. belg. und Torula pulcherrima, außerdem Sacch. apiculatus und eine Hefe (I. B.) aus Jörgensens Laboratorium geprüft. Er schließt aus seinen Versuchen, daß Arten ohne Inversionsvermögen, bei welchen die „vegetative Hefe“ vorherrscht, Inversion hervorzurufen vermögen. Die zur Ernährung mit Kohlehydraten benutzte Saccharose unterliegt, wenn sie verbraucht wird, einer vorhergehenden Inversion. Wenn eine solche bei Mycoderma cerevisiae nicht hervortritt, so hat dies wahrscheinlich

seinen Grund darin, daß das Oxydationsvermögen, welches vom Inversionsvermögen unabhängig ist, da verschiedene Enzyme in Frage kommen, einen viel größeren Wirkungswert als letzteres besitzt.

H. Will.

J. Stocklasa, J. Jelinek und E. Vitek. Über die Enzyme in der Zuckerrübe. I. Teil. (Bericht der Vers.-Stat. f. Zuckerind. in Prag **9**, 1—11, 1904.)

Der anaerobe Stoffwechsel der Zuckerrübenwurzel ist im wesentlichen identisch mit der alkoholischen Hefegärung. Die Saccharose wird innerhalb der Zelle durch die Invertase hydrolysiert und dann durch die Zymase in Alkohol und Kohlensäure vergoren. Das Enzym ist ein kolloidaler, in Wasser wenig löslicher Körper. pr.

K. Andrlík und Vl. Stanček. Einfluß des Betains und der Amine auf die Vegetation der Zuckerrübe. (Vorläufige Mitteilung. Bericht der Vers.-Stat. f. Zuckerind. in Prag 9, 21—26, 1904.)

Es wurde durch Versuche in Vegetationstöpfen festgestellt, daß in stickstofffreien Böden weder Betain, noch Amine in größeren Gaben auf zur Zuckergewinnung bestimmte Rübe günstig eingewirkt haben, doch wirkten die Amine nicht giftig, und die Rübe vegetierte im ganzen gut, Betain hatte sogar auf das Wachstum geradezu günstig gewirkt. Die Wirkung beider könnte wohl am besten mit jener von Stalldünger, in großem Überschuß angewendet, verglichen werden. Die Versuche sollen in größerem Maßstabe auf dem Felde ausgeführt werden.

Vl. Staněk. Über das Betainperjodid und über die quantitative Bestimmung des Betains durch eine Lösung von Jod in Jodkalium. (Bericht der Vers. Stat. f. Zuckerind. in Prag 9, 75—81, 1904.)

Zur quantitativen Fällung des Betains als $C_5H_{11}NO_2$. HJ. J₅ dient eine Lösung von 100 g KJ und 153 g J in 200 ccm Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Reinigen nach der Methode K j e l d a h l verbrannt. Die Trennung von den gewöhnlichen Begleitern des Betains, Glykokoll, Asparagin, Tyrosin, Glutaminsäure und Ammoniaksalzen läßt sich auf diese Weise leicht bewerkstelligen. Auch Essigsäure, Milchsäure und die Aschenbestandteile der Melasse sind ohne Einfluß auf die Fällung. pr.

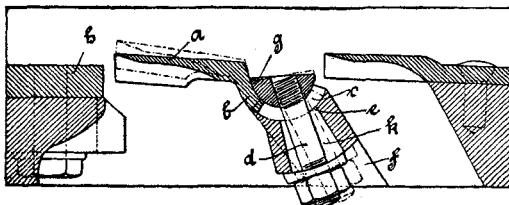
K. Andrlík. Über das optische Drehungsvermögen der Glutaminsäure. (Bericht der Vers.-Stat. f. Zool., Jahrg. B, S. 27—38, 1904.)

t. Zuckerind. in **Frage 9**, 27—38, 1904.)
 Das optische Drehungsvermögen der Glutaminsäure aus Melasseabfallaugen wurde bei 20° zu $[a]_D = 12,04^\circ$ gefunden. Dasselbe wird von anorganischen und organischen Säuren sowie von Basen beeinflußt, und zwar wird durch starke Säuren die Rechtsdrehung gesteigert, während Basen zuerst eine Linksdrehung hervorrufen, die bei Anwendung weiterer Mengen (ausgenommen $\text{Pb}(\text{OH})_2$) wieder in Rechtsdrehung übergeht. Basisches Bleiacetat setzt zuerst die Rechtsdrehung herab, größere Mengen rufen ansteigende Linksdrehung hervor. Deshalb hat die Glutaminsäure auch auf die Zuckerbestimmung in der Melasse einen erkennbaren Einfluß.
 pr.

Schnitzelmesser mit an der Unterseite als Zylinderfläche ausgebildetem Auflageschenkel. (Nr. 160 936. Kl. 89b. Vom 2. Dezember 1903 ab. Gustav Hillstrand in Werdohl i. W.).

Patentansprüche: 1. Schnitzelmesser für Rüben-schneidmaschinen mit an der Unterseite als Zylinder-fläche ausgebildetem Auflageschenkel, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Auflageschenkel (b) die Gestalt eines Hohlzylinderabschnittes besitzt, dessen untere Fläche in einer entsprechend geformten zylindrischen Aussparung (e) des Messerträgers (f) ruht, und in dessen obere Fläche eine der Form dieser Fläche angepaßte, mittels Schrauben (d) feststellbare Leiste (g) eingelegt ist, so daß nach Lockern der Schrauben das Messer durch Drehen eingestellt und angewechselt werden kann.

2. Schnitzelmesser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Befestigungsleiste (g) nach



Lockern der Schrauben (d) durch Drehen gegen das Nachschneidemesser verstellt werden kann.

Wiegand.

Verfahren zur Verdrängung des Grünsirups und der Decksirupe bei der Herstellung von Platten, Streifen oder Blöcken aus Zuckermasse mittels Nutschens. (Nr. 159 742. Kl. 89d. Vom 14./8. 1903 ab. Josef Kriwanek in Kiew.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verdrängung des Grünsirups und der Decksirupe bei der Herstellung von Platten, Streifen oder Blöcken aus Zuckermasse mittels Nutschens, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünsirup und die Decksirupe jeweilig durch angefeuchtete Luft mittels Nutschens aus der Zuckermasse verdrängt werden, ehe mit der Zugabe besserer Deckmittel begonnen oder fortgefahrene wird, zu dem Zwecke, eine Kristallisation des Grünsirups und der Decksirupe innerhalb der Zuckermasse während des Nutschens zu verhindern. —

Durch das Verfahren wird die beim Verdrängen des Sirups mittels trockener Luft auftretende Kristallisation von Zucker vermieden. Eine zur systematischen Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift schematisch dargestellt.

Karsten.

Verfahren, Zuckerlösungen leicht vergärbar zu machen, welche aus gerbstoffhaltigen Hölzern oder anderem, zellulosehaltigem Material gewonnen sind. (Nr. 161 644. Kl. 6b. Vom 22./11. 1904 ab. Dr. Alexander Classen in Aachen.)

Patentanspruch: Verfahren, Zuckerlösungen leicht vergärbar zu machen, welche aus gerbstoffhaltigen Hölzern oder anderem, zellulosehaltigem Material gewonnen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus der Gerbsäure des Rohmaterials gebildete Gallussäure in der Lösung an ein Metall bindet und

die dabei entstandene Verbindung unter Neutralisation der Flüssigkeit mit einem Carbonat und Zusatz von Calciumhydroxyd oder ähnlich wirkenden Hydroxyden bis zur alkalischen Reaktion ausfällt. —

Die Invertierung von zellulosehaltigem Material ist bisher in der Praxis nur bei Tannenholz durchgeführt worden, welches rasch vergärbare Zuckerlösungen liefert. Benutzt man dagegen Hölzer, welche erheblichere Mengen von Gerbsäure enthalten, so erhält man Lösungen, welche nur einen geringeren Grad von Vergärbarkeit aufweisen. Durch das vorliegende Verfahren wird die schädliche Gerbsäure entfernt.

Wiegand.

II. 17. Natürliche Farbstoffe.

H. Rupe und Jules Demant. Die Chemie der natürlichen Farbstoffe in den Jahren 1902 und 1903. (Z. f. Farb.- u. Textilind. 3, 309—317 und 338 f. 1. u. 15./9. 1904. Basel und Mühlhausen i. E.)

Verff. berichten in ihrer Übersicht über das Apiin, das Glukosid der Petersilie und seine Spaltungsprodukte Apigenin, Apiose und Glukose, sowie über die große Zahl der insbesondere von v. Kostanecki und seinen Schülern untersuchten weiteren Farbstoffen aus der Flavongruppe; ferner über die Abkömmlinge des Brasilins und Hämatoxylins. Auf letzteren beiden Gebieten herrscht vielfach noch große Unsicherheit trotz der Arbeiten von v. Kostanecki und Feuerstein, Herzog und Pollak, Perkin, Gilbody und anderer. Mit der Erforschung des Katechins hat sich gleichfalls die Perkin'sche Schule einerseits und die v. Kostanecki'sche andererseits beschäftigt, ohne jedoch über unbestimmte Vermutungen bezüglich der Konstitution (Cumaran- oder Chromankern) hinauszugelangen. Zur Cochenille-Farbstofffrage wurden von Liebermann, betreffs der Ellagsäure von Graebe Beiträge geliefert. Über die näheren Einzelheiten der zahlreichen und schwierigen Untersuchungen, sowie über einige weitere Farbstoffe von untergeordneter Bedeutung ist der Originalbericht einzusehen.

Bucherer.

Richard Möhlau und Franz Steimig. Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen. (Z. f. Farb.- u. Textilind. 3, 358—370. 1./10. 1904. Dresden.)

Der Zusammenhang zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihrer Fähigkeit, mit Beizen Farblacke zu bilden, wurde durch Theorien zu erklären versucht, um deren Aufstellung sich besonders Liebermann und v. Kostanecki große Verdienste erwarben. Im Laufe der Zeit machten sich, den Fortschritten der Technik entsprechend, Erweiterungen der älteren Theorien erforderlich, denen die Untersuchungen von Buntrock, Nölting, v. Goegevics und anderen zugrunde lagen. Möhlau hat schon i. J. 1890 den damaligen Anschauungen weit vorausseilenden Satz aufgestellt: „Wenn in einer hydroxilierten aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benach-

barter Ortho- oder Peristellung zum Chromophor sich befindet, ist dieselbe ein Beizenfarbstoff.“ Zum Beweise dieser Gesetzmäßigkeit bringen Verff. ein sehr umfangreiches Material bei, nachdem sie, zur Vermeidung von Mißverständnissen, sich über den sehr schwankenden Begriff „Beizenfarbstoff“ genauer ausgesprochen haben. Indem sie die praktische Verwertbarkeit der als Beizenfarbstoffe anzuschendenden Hydroxylverbindungen zunächst außer Betracht lassen, bezeichnen sie einen Farbstoff als Beizenfarbstoff dann, wenn er die gebeizte Faser, gleichgültig, welcher Art die Faser oder die Beize ist, mit einer anderen Farbe oder Farbnuance anfärbt als die ungebeizte. Die höchst interessanten Einzelheiten ihrer experimentellen Untersuchungen, die sich auf fast alle Farbstoffklassen erstrecken, müssen im Original nachgelesen werden.

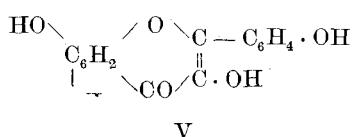
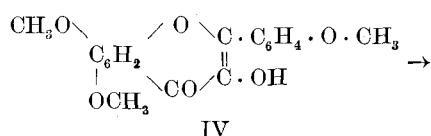
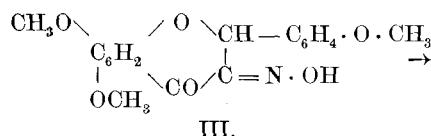
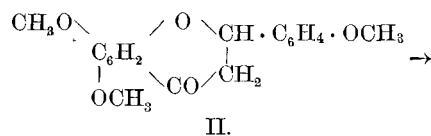
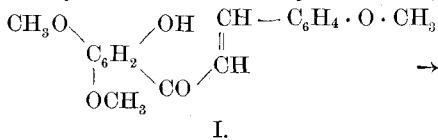
1. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor.

Synthese des Kämpferols. 2. E. Jochum und

St. v. Kostanecki. Über das 1,3-Dioxy- β -me-

Thylechromon. (Berl. Berichte 37, 2096—2101, 28/5. [13./5.] 1904. Bern.)

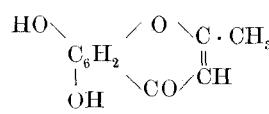
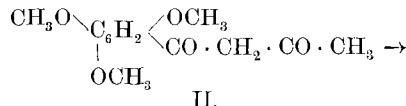
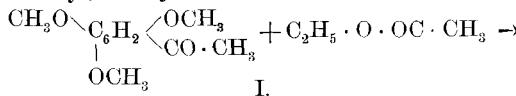
Zu 1. Die Synthese des Kämpferols erfolgte in analoger Weise, wie sie bereits früher (s. d. Ref. in dieser Z. 18, 191) beim Quercetin ausgeführt worden war: a) Kondensation des Phloracetophenondimethyläthers mit Anisaldehyd zum Chalkonderivat (I), b) Umlagerung des Chalkons zum Flavanon (II), c) Nitrosierung des Flavanons (III), d) Abspaltung des Isonitrosorestes und dadurch Bildung des Flavonols (IV), e) Entmethylierung des Trimethoxyflavonols zum Trioxylflavonol (V):



Durch diese Synthese konnte die schon vor mehreren Jahren von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern dem Kämpferol zuerteilte Konstitutionsformel bestätigt werden.

Zu 2. Bei der Synthese des 1,3-Dioxy- β -methylchromons handelte es sich nicht um einen natürlichen Farbstoff; doch ist die Verbindung von großem theoretischen Interesse.

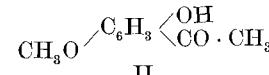
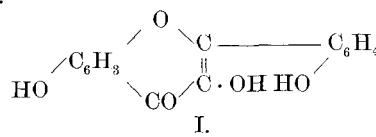
Bei der Kondensation des Phloracetophenon-trimethyläthers (I) mit Essigester (nach C 1 a i s e n) entsteht das entsprechende Acetylacetophenonderivat (II), das beim Kochen mit starker HJ-Säure, unter Entmethylierung, Ringschluß erfährt zum 1,3-Dioxy- β -methylchromon:



III. *Bucherer.*

A. Kaschtalewsky und St. v. Kostanecki. Synthese des **2, 2'-Dioxyflavonols**. (Berl. Berichte 22, 2246-2253. 11/6 [51/5] 1904. [Bonn].)

Im 2, 2'-Dioxyflavonol (I) befindet sich die 2'-Hydroxylgruppe in einer besonderen Stellung zum *a*-Hydroxyl des Pyronringes. Verff. bezeichnen diese Stellung als *anchi*-Stellung und schreiben ihr einen ähnlichen Einfluß auf den Charakter der Verbindung als Beizenfarbstoff zu, wie ihn die *o*-ständigen Hydroxyle ausüben. Der Vergleich mit den Isomeren, dem 2, 3'- und 2, 4'-Dioxyflavonol, läßt diesen Einfluß deutlich zutage treten. Die Synthese des 2, 2'-Dioxyflavonols erfolgte in ähnlicher Weise, wie sie für mehrere Verbindungen der Flavonolreihe bereits beschrieben wurde (vgl. die Referate in dieser Z. **18**, 191 f.):
 1. Kondensation des Chinacetophenonmonomethyläthers (II) mit Salicylaldehydmethyläther zum Flavanon; 2. Nitrosieren zum Isonitrosoflavanon; 3. Bildung des Flavonols durch Abspaltung der Iso-nitrosogruppe (in Form von $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$); 4. Ent-methylierung mittels HJ-Säure. Verff. weisen zum Schluß darauf hin, daß die besondere Wirkung der *anchi*-Stellung auch für die beizenfärbenden Eigen-schaften des Morins nicht ohne Bedeutung sein werde.



III. Bucherer.

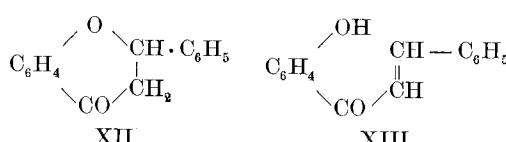
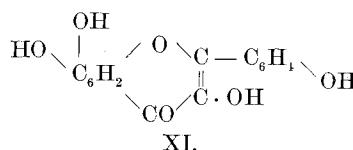
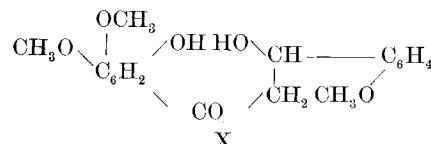
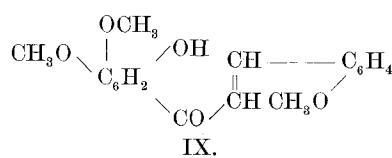
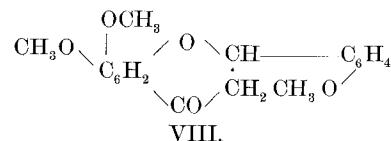
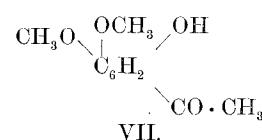
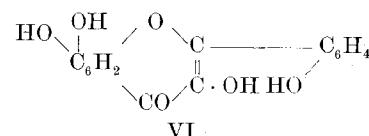
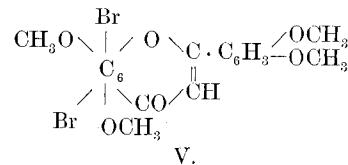
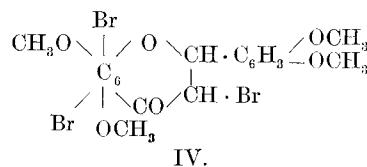
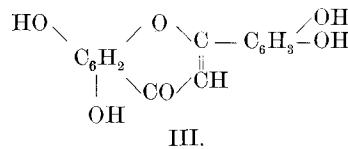
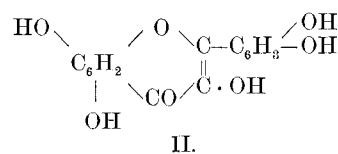
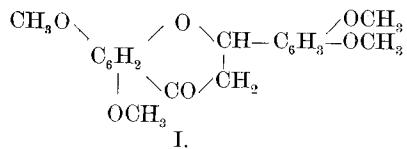
1. S. Fainberg und St. v. Kostancki. Eine zweite Synthese des Luteolins. **2.** S. S. Cohen und St. v. Kostanecki. Über das 3, 4, 2'-Trioxylflavonol. **3.** St. v. Kostanecki und O. Schleifenbaum. Über das 3, 4, 3'-Trioxylflavonol. **4.** St. v. Kostanecki und W. Szabranski. Synthese des Flavanons. (Berl. Berichte **37**, 2625 bis 2635. 9/7. [24/6.1] 1904. Bern.)

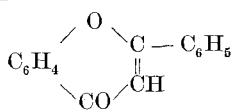
Zu 1. In einer früheren Arbeit (siehe das Ref. in dieser Z. 18, 191) hat v. Kostanecki mit seinen Mitarbeitern die Überführung des 1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavanons (I) in das Quercetin=1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavonol (II) beschrieben; in der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, daß aus demselben Ausgangsmaterial (I) auch das Luteolin=1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavon (III) erhalten werden kann und zwar auf folgende Weise: 1. Bromierung des Ausgangsmaterials zum 2, 4, *a*-Tri bromderivat (IV), 2. Abspaltung von HBr aus dem Pyronring mittels alkoholischen Kalis, wobei das 2, 4-Dibrom-1, 3, 3', 4'-Tetramethoxyflavon (V) entsteht, 3. Entbromung und Entmethylierung mittels HJ zum Luteolin.

Zu 2. Die Darstellung des 3, 4, 2'-Trioxyflavonols (VI) erfolgte in analoger Weise, wie sie von Kostanecki und seinen Schülern mehrfach beschrieben wurde. Eine Abweichung ergab sich jedoch insofern, als bei der Kondensation des Gallacetophenondimethyläthers (VII) mit Salicylaldehydmethyläther neben dem Flavanon (VIII) auch das Chalkon (IX) entstand, was Verff. auf die Bildung eines aldolartigen Zwischenproduktes (X) zurückführt. Das Chalkon ließ sich aber in der üblichen Weise in das Flavanon, dann durch Behandeln mit Amylnitrit in die Isonitrosoverbindung, darauf durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in das 3, 4, 2'-Trimethoxyflavonol und durch Behandeln mit HJ in das 3, 4, 2'-Trioxyflavonol (VI) überführen. Dasselbe ist infolge der besonderen Stellung seiner Hydroxyle (2 in o-Stellung, 2 in anchi-Stellung und eine OH-Gruppe in o-Stellung zu CO) ein sehr kräftiger Beizenfarbstoff, der Al-Beize intensiv orangegelb, Fe-Beize braun schwarz färbt.

Zu 3. Bei der Kondensation des Gallacetophenondimethyläthers (VII) mit m-Methoxybenzaldehyd entsteht lediglich das Chalkon, das über das Flavanon und Isonitrosoflavanon ins Flavonol über geführt werden kann. Dieses (XI) ist gleichfalls ein kräftiger Beizenfarbstoff, obwohl die anchi-Stellung zweier Hydroxyle (s. o.) hier fehlt. Die auf Al- und Fe-Beizen entstehenden Färbungen sind den mittels des isomeren 3, 4, 2'-Trioxyflavonols (s. 2.) erhaltenen sehr ähnlich.

Zu 4. Von den verschiedenen Flavanderivaten war das Flavanon selbst (XII) bisher noch nicht dargestellt worden, da bei der Kondensation von o-Oxyacetophenon mit Benzaldehyd lediglich das Chalkon (XIII) entsteht. Die bei der Darstellung der Oxyflavanone aus Oxychalkonen mehrfach angewandte Methode des Kochens der Chalkone mit alkoholischen Mineralsäuren hat sich auch für die Umwandlung des einfachen Chalkons in das Flavanon als brauchbar erwiesen. Das Flavanon schmilzt bei 75—76° und läßt sich durch Bromieren in das *a*-Bromflavanon überführen, welch letzteres bei der Behandlung mit alkoholischem Kali das schon früher bekannte Flavon (XII) liefert.

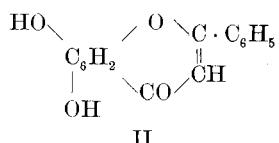
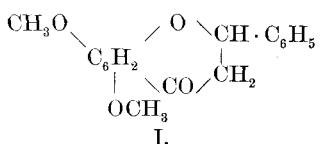




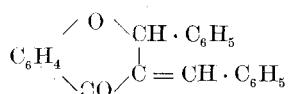
XIV. Bucherer.

I. St. v. Kostanecki und V. Lampe. Eine zweite Synthese des Chrysins. 2. St. v. Kostanecki und A. Katschalowsky. Über Flavindogenide. (Berl. Berichte 37, 3167—3172. 24./9. [1./8.] 1904. Bern.)

Zu 1. Die Synthese des Chrysins aus dem 1,3-Dimethoxyflavanon (I) gestaltet sich analog der Darstellung des Luteolins aus dem Tetramethoxyflavanon (s. vorstehendes Referat), also: Bromierung zu einem Tribromderivat, Abspaltung eines Mol. HBr mittels alkoholischen Kalis unter Bildung eines 2,4 - Dibrom - 1,3 - dimethoxyflavons, Entbromung und Entmethylierung zum 1,3-Dioxoflavan (II) durch Kochen mit konz. HJ.



Zu 2. Aus den zahlreichen Untersuchungen von Kostaneckis und seiner Schüler geht hervor, daß in den Flavanonen, die dem CO benachbarte CH₂-Gruppe eine erhöhte Beweglichkeit besitzt, die sich im Verhalten gegen Br und HNO₂ äußert. Verff. haben nun gefunden, daß auch Aldehyde, z. B. Benzaldehyd, auf diese CH₂-Gruppe einwirken unter Bildung schön kristallisierter Verbindungen, die von ihnen als Flavindogenide bezeichnet werden:

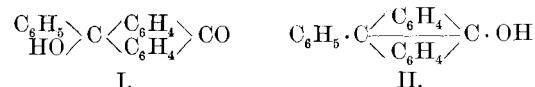


Die Darstellung dieser neuen Farbstoffklasse erfolgte durch Einleiten von gasförmiger HCl in eine heiße alkoholische Lösung molekularer Mengen der Komponenten. Mit konz. H₂SO₄ geben die Flavindogenide ähnliche Färbungen wie die Chalkone und die anderen Indogenide aus Pseudoindoxylen, Cumaranon, Indanon und Indandion. Als Aldehyde wurden außer Benzaldehyd noch Anis- und Veratrumaldehyd sowie Piperonal angewandt, von Flavanonen das 2-Methoxy- sowie das 2,2'- und das 3,4-Dimethoxyderivat. Bucherer.

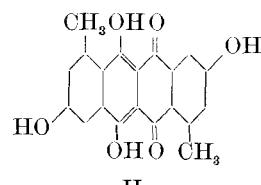
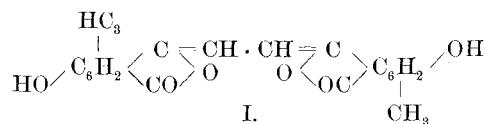
I. C. Liebermann, A. Glawe und S. Lindenbaum. Über Alkyloxanthranole. (Vorl. Mitteilg.) 2. C. Liebermann und H. Voswinckel. Über die Kondensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäureanhydrid. (Berl. Berichte 37, 3337—3348. 24./9. [2./8.] 1904. Berlin.)

Zu 1 Liebermann hat schon vor langer Zeit

auf die nahen Beziehungen zwischen den Alkyloxanthranolen und den Triphenylcarbinolen hingewiesen, die auch im analogen chemischen Verhalten ihren Ausdruck finden. In vorliegender Untersuchung beschäftigen sich die Verff. mit dem Phenylxanthanol (I), das ebenso wie die Alkylderivaten leicht schon durch gasförmige HCl oder HBr ins Halogenid übergeführt werden kann. Diese Halogenide kondensieren sich leicht mit Aminen (z. B. p-Toluidin) und Phenolen. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Metallen auf die Anthronchloride, wobei einerseits die Entstehung von Superoxyden nach Art der von Gomberg aus Triphenylmethanchlorid erhaltenen ins Auge gefaßt wurde, anderseits die Bildung von halogenfreien Produkten, die dem Triphenylmethyl analog konstituiert sind. Die bisherigen Ergebnisse lassen aber einen bestimmten Schluß auf die Konstitution der erhaltenen Produkte noch nicht zu. Beim Einleiten von gasförmiger HJ entstehen aus den Oxanthranolen nicht die den Chloriden und Bromiden (s. o.) entsprechenden Jodide, sondern unter Reduktion der Ketongruppe ein Perjodid von der Formel (C₂₀H₁₄O.HJ)₂J₃, aus dem durch Hydrolyse, besonders in Gegenwart von Reduktionsmitteln, das Phenylanthanol (II) gebildet wird. Bei weiterer Verfolgung dieser Beobachtung zeigte sich, daß auch Anthrachinon und seine Oxyderivate mit gasförmiger HJ reagieren, wobei teils Anthranoljodide, teils HJ-Salze, teils Verbindungen von noch nicht erkannter Konstitution entstehen.



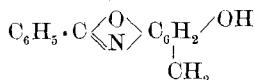
Zu 2. Für die Carminsäure könnte nach Ansicht der Verff. die Konstitution eines Naphtacen-chinonderivats in Betracht kommen. Ein solches versuchten sie darzustellen durch Kondensation von Cochenillesäureanhydrid mit Bernsteinsäure, wobei zunächst ein Diphtaliderivat entstehen sollte, das durch Na-Methylat in das entsprechende Naphtacen-chinon umgelagert werden könnte. Es scheint aber bei den zur Kondensation erforderlichen hohen Temperaturen CO₂-Abspaltung einzutreten, so daß dem Diphtalid und Naphtacen-chinon die Formeln I und II zukommen dürften. Letzterer Körper, der sich in Alkali mit cochenilleartiger Farbe löst, färbt die gewöhnlichen Beizen schwach, aber in cochenilleähnlichen Tönen an. Die Identität mit der entcarboxylierten Carminsäure ist noch zweifelhaft.



Bucherer.

Ferd. Henrich und K. Dorschky. Über Derivate des Amidoorsellinsäureäthylesters; ein Beitrag zur Bildung der Lackmusfarbstoffe. (Berl. Berichte 37, 1416—1424. 26./4. [21./3.] 1904. Erlangen.)

Die Konstitution des in Alkohol unlöslichen Anteils der Lackmusfarbstoffe bildet den Gegenstand der Untersuchung der Verff. Sie gehen aus vom Orsellinsäureester, führen ihn in einen Monoazofarbstoff und durch Reduktion in den Amidoorsellinsäureester über. Da nach Abspaltung der Carbäthoxylgruppe das β -Amidoorcin entsteht, so geht daraus hervor, daß im Amidoester die Amidogruppe in o-Stellung zur CH_3 -Gruppe steht, eine Vermutung, die durch die beim Benzoylieren entstehende Verbindung bestätigt wurde. Dieselbe erwies sich als identisch mit dem μ -Phenyl-p-oxytoluoxazol,



Bei vorsichtiger Oxydation geht der Amidoester in alkalischer Lösung in einen fluoreszierenden, wahrscheinlich Oxazonfarbstoff über; während bei Anwendung überschüssiger Natronlauge und bei Zimmertemperatur man andere, den Oxydationsprodukten des Amidoorcins ähnliche Farbstoffe erhält. Der Monoazofarbstoff aus Orsellinsäure selbst spaltet schon bei der Reduktion CO_2 ab, während der aus der Parorsellinsäure entstehende, infolge wesentlich festerer Bindung der Carboxylgruppe, die Amidoparaorsellinsäure liefert. *Bucherer.*

Ferd. Henrich. Über die Konstitution der Orsellinsäure. (Berl. Berichte 37. 1406—1415. 16./4. [21./3.] 1904. Erlangen.)

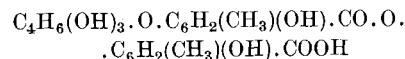
Nach Ansicht des Verf. kamen für die Orsellinsäure = Orcincarbonsäure zwei Konstitutionsformeln in Betracht, entweder CH_3 und COOH in o- oder in p-Stellung. Zur Entscheidung dieser Frage wurde mittels des Benzoldiazoniumchlorids ein Disazofarbstoff dargestellt, dieser reduktiv gespalten und aus der entstandenen Diamidoorsellinsäure die Carboxylgruppe eliminiert. Das erhaltene Diamidoorcin sollte bei o-ständiger CH_3 - und COOH -Gruppe identisch sein mit dem durch Reduktion des Dinitrosoorcins erhaltenen Produkt. Der Versuch entschied in positivem Sinne. Bestätigt wurde das Ergebnis durch Bestimmung der Leitfähigkeit, die gemäß dem von Ostwald aufgestellten Gesetz bei Oxyacarbonsäuren in weitgehendem Maße durch die Stellung der OH- zur COOH-Gruppe bestimmt wird, und zwar in dem Sinne, daß die o-ständigen OH-Gruppen die Leitfähigkeit wesentlich erhöhen.

Das auf analogem Wege aus p-Orsellinsäure (CH_3 und COOH in p-Stellung) erhaltene Diamidoorcin erwies sich, wie zu erwarten, als von dem aus Dinitrosoorcin durch Reduktion entstehenden verschieden. *Bucherer.*

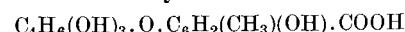
O. Hesse. Über einige Orseilleflechten und deren Chromogene. (Berl. Berichte 37, 4693—4696. 29./12. [5./12.] 1904. Feuerbach.)

Die Abhandlung beschäftigt sich, wie der Titel an-

deutet, vorwiegend mit dem Vorkommen gewisser Farbstoffbildner in den verschiedenen Flechtenarten und am Schlusse mit der Konstitution der wichtigsten unter den hier in Betracht kommenden Substanzen, des Erythrins und des Pikroerythrins, denen er im Gegensatz zur bisherigen Annahme die Formeln I und II zuschreibt. Einzelheiten siehe im Original.



I = Erythrolekanorsäure.



II = Erythroorsellinsäure. *Bucherer.*

J. Herzig und J. Pollak. Brasilin und Hämatoxylin. (Berl. Berichte 37, 631—633. 20./2., [8./2.] Wien.)

In Abänderung früherer Versuche haben Verff. die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf das Trimethylbrasilon studiert und dabei gefunden, daß bei kurzer Einwirkungsdauer ein mit dem Ausgangsmaterial isomerer Körper, F. 170—173°, entsteht, bei längerer (40 Min.) hingegen neben jenem ein Dehydroderivat vom F. 215—220°. Durch Alkohol + H_2SO_4 läßt sich die erstere Verbindung in letztere überführen. Beide lassen sich (jedoch die erstere nur bei längerem Kochen mit Anhydrid + Acetat, die letztere leicht) in das β -Acetyltrimethyldehydrobrasilon, F. 183—185°, umwandeln.

Ahnlich wie beim Trimethylbrasilon verläuft die Reaktion beim Tetramethylhämatoxylin. Hier bildete sich beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 zunächst das Isomere vom F. 165—167°, das sich bei energischer Acetylierung in das β -Acetyltrimethylhämatoxylin, F. 193—196°, umwandelt. *Bucherer.*

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin. (Nr. 162 010. Kl. 22e. Vom 1./7. 1904 ab. Richard Haack in Godesberg a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin durch Behandeln mit Alkalinitrit, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte auf Hämatoxylin bzw. auf Blauholzextrakt einwirken läßt. —

Die Reaktion, die ohne Entwicklung roter Dämpfe stattfindet, ist wahrscheinlich ein Kondensationsvorgang. Es bildet sich eine zähe Masse, die auf der verbliebenen alkalischen Flüssigkeit schwimmt. Das Produkt unterscheidet sich von dem durch Oxydation mittels Alkalinitrit in der Wärme hergestellten Farbkörper (Patent 76 507) dadurch, daß es sich vollständig in kaltem Wasser löst, während jenes selbst beim Behandeln mit siedendem Wasser einen aus Hämatin bestehenden Rückstand hinterläßt. Die wässrige Lösung ist braun, die des Oxydationsproduktes dagegen rot. Während das Oxydationsprodukt mit Chrom gebeizte Seide blau und in hoher Konzentration blauschwarz färbt, gibt der neue Körper ein Grau und bei größerer Konzentration ein reines Tiefschwarz, wie es sich mit keinem bisher bekannten Blauholzfarbstoff erzielen läßt. *Karsten*