

Anstellung dieser Versuche keine Kosten gescheut haben, um den Grundsätzen wissenschaftlicher Untersuchungsmethoden sowohl, als auch den Betriebsanforderungen der beteiligten Industrien in

gleicher Weise gerecht zu werden. Die letzteren werden jedenfalls der rückhaltlosen Veröffentlichung des gesamten Versuchsmaterials ihre Anerkennung nicht versagen.

Referate.

II. 4. Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien.

Max Simonis. Physikalische Definition der Tone und Magerungsmittel. (Sprechsaal 38, 1625.)

Man kann Tone untereinander vergleichen durch Messung der Kohäsion von Gemischen des betreffenden Tons mit Wasser. Aus dem Einfluß der Magerungsmittel resp. Tone auf die Zähigkeit solcher Tonbreie leitet Verf. folgende Definition ab. „Tone sind Gesteine, die, zerkleinert und mit gleichen oder größeren Gewichtsteilen Wasser in Suspension gebracht, die Kohäsion des Wassers meßbar erhöhen. Den Magerungsmitteln geht diese Eigenschaft ab“. Im keramischen Sinne plastisch sind alle Materialien, welche die eben definierte, den Tönen charakteristische Eigenschaft besitzen. Mü.

Frank F. Grout. Über die Plastizität der Tone. (J. Am. Chem. Soc. 27, 1037—1049. 20./6. 1905.)

Verf. mißt die Plastizität eines Tones, indem er dessen Widerstandsfähigkeit gegen Kompression ermittelt und außerdem den Deformationsbetrag bestimmt, welche aus dem Ton geformte Zylinder zu erleiden vermögen, bevor sie zerbröckeln. Das Produkt aus beiden Größen betrachtet er als Maß der Plastizität bei dem betreffenden Feuchtigkeitsgehalte. Er hat nach diesem Verfahren eine Reihe von Versuchen mit Ton unter verschiedenen Zusätzen ausgeführt, die ihn zu den folgenden Schlüssen führen. Sandzusatz ändert die Plastizität eines Tones nur wenig, solange die Menge des Sandes unter einer gewissen Grenze bleibt. Jedes Sandkorn muß noch vollkommen von der Tonmasse umhüllt sein, damit die molekulare Attraktion nicht gehindert ist. Eine Erhöhung der Plastizität wird durch die Feinheit der Mahlung erreicht; auch gewisse Zusätze von Kolloiden und Kristalloiden in Lösung vermögen die molekulare Anziehung und somit die Plastizität zu steigern. Mü.

Hermann Lienau. Eine Methode zur Untersuchung des Bauxits. (Chem.-Ztg. 29, 584—585. 31./5. 1905.)

Auf diese Methode kann hier nur verwiesen werden; dieselbe hat sich seit vier Jahren in französischen Gruben bei den verschiedensten Bauxitarten bestens bewährt und nimmt besonders auch auf die Bestimmung der Titansäure Rücksicht. V.

Percy H. Walker. Glaswaren für chemische Zwecke. (J. Am. Chem. Soc. 27, 865 [1905].)

Verf. untersuchte eine Anzahl von Glassorten, böhmischen, Wiener, Thüringer und Jenaer Ursprungs. Zunächst wurde die chemische Zusammensetzung festgestellt, dann Bestimmungen der mechanischen Angreifbarkeit und der Löslichkeit ausgeführt (Einzelheiten s. Original).

Die chemische Analyse kann an sich nicht sonderlich Aufklärung über die Brauchbarkeit geben;

sie scheidet die Gebrauchsgläser in zwei Hauptsorten: Alkalikalksilikate und Borosilikate, in denen ein Teil des Kalks durch Zink ersetzt ist. Sie allein tragen eine eingebrennte Marke, und nur sie und Kavaliers' böhmisches Glas halten die einzige neue Probe des Verf. aus: Eindampfen einer 10%igen Kochsalzlösung in ihnen, Wiederauflösen des Rückstands und dreimaliges Wiederholen dieser Operation, danach 6stündiges Trockenstehenlassen auf dem Wasserbad. Es dürfen sich dann keine kleinen Sprünge im Glase zeigen.

Ein und dasselbe Glas scheint in Form von Bechergläsern widerstandsfähiger zu sein, als in Form von Flaschen, was vielleicht am Ausglühen der verschiedenen Formen liegt. Von den Borosilikatgläsern ist das Wiener Normalglas nach Verf. das am wenigsten widerstandsfähige. Alle anderen unterscheiden sich so wenig, daß ihre Wahl nur eine Preisfrage ist. Verf. rät den Fabrikanten guter Gläser von böhmischem Typus, zur Erleichterung und Orientierung für den Konsumenten, ihre Ware ebenfalls mit einer eingebrennten Marke zu versehen. Herrmann.

P. Rohland. Die Candler'sche Reaktion und die Verwendung des Portlandzementes bei Meerwasserbauten. (Tonind.-Ztg. 29, 1487—1488. 1905.)

Auf Grund theoretischer Erwägungen schlägt Verf. vor, bei Verwendung von Portlandzement im Meerwasser einen passenden negativen Katalysator oder ein Gemisch zweier zuzusetzen, und außerdem Zement- und Betonblöcke in nicht zu magerer Mischung, solange die hydrolysierende Wirkung des Wassers auf sie in starkem Maße zum Ausdruck kommt, in Süßwasser erhärten zu lassen und erst, nachdem eine Abnahme der Konzentration der Hydroxylionen festgestellt worden ist, zu Bauten im Meerwasser zu verwenden. Mü.

Druckpaste für keramisches Unterglasurdruckverfahren. (Nr. 165 844. Kl. 80b. Vom 24./19. 1902 ab. Richard Marzin in Eichwald b. Teplitz (Böhmen). Zusatz zum Patente 160 345 vom 24./9. 1902; s. diese Z. 18, 1237 [1905].)

Patentanspruch: Druckpaste für keramisches Unterglasurdruckverfahren nach Patent 160 345, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch von Aloeextrakt, Sirup und Glycerin mit Farbpulver pulverisierte Soda zugesetzt ist. —

Die vorliegende Glasur dringt leichter und gleichmäßiger als die nach dem Hauptpatent ein, auch wird ein Verwischen der Druckkonturen mehr als bei jener vermieden. Wiegand.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Mineralzähne. (Nr. 163 816. Kl. 30h. Vom 4./2. 1904 ab. Wilhelm A bel in Hamburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Mineralzähne durch Aufpressen der außer-

halb der zu verwendenden Formen in geschmolzenen Zustand versetzten Mineralmasse auf die Stifte bzw. Schutzplatten. —

Durch das Formen der Masse für künstliche Mineralzähne in feuchtem Zustande und Einsetzen von Metallstiften war man genötigt, um eine feste Verbindung zu erhalten, Platinstifte oder mindestens platinhaltige Stifte zu benutzen und außerdem bei Luftabschluß zu arbeiten. Nach vorliegendem Verfahren wird die Mineralmasse im Tiegel erst zum Fluß gebracht, dann in geschmolzenem Zustande in die Form eingeführt, gepreßt und geformt. Durch Löcher in der Form werden die Stifte z. T. in die Masse hineingesteckt. Es entsteht beim Zusammenpressen eine unlösbare Verbindung von Stift und Masse. Da aber auch die Temperatur der Masse schnell sinkt, so ist ein Schmelzen des Stiftes nicht mehr möglich, und es können unechte Stifte verwendet werden. *Wiegand.*

Verfahren zum Färben von Glasartikeln. (Nr. 165 410 Kl. 22g. Vom 30./4. 1905 ab. R. K e ß l e r in Neuhaus a. Rennweg i. Thür.)

Patentanspruch: Verfahren zum Färben von Glasartikeln, z. B. Hohlglasperlen, Glasfrüchten und dergl., dadurch gekennzeichnet, daß man fein gemahlenes Aluminium mit gekochter Gelatine als Bindemittel eventuell unter Zusatz von Anilinfarben als Nuanciermittel verwendet. —

Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Perlen u. dgl. sollen denselben natürlichen Glanz und die Farbe echter Perlen erhalten. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse für Zementwandungen. (Nr. 165 142. Kl. 22i. Vom 10./6. 1903. ab. S y l v a i n L e v y in Mutzig i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse aus Braunstein, Mennige, Bleiglätte, Leinöl, Terpentin und Guttapercha für Zementwandungen, darin bestehend, daß man die Stoffe außer Guttapercha zuerst für sich allein verkocht und hierauf dieser Masse unter Wärmezufuhr die Guttapercha zusetzt. —

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Füllmasse, welche sich so wohl mit der Oberfläche von Zement, als auch mit der Oberfläche von Metall verbindet und nach der Verbindung elastisch bleibt, um Fugen in Zementarbeiten vollständig gegen Wasser abzudichten. Die schwarze, zähe, elastische Masse muß vor jedesmaligem Gebrauch über starkem Feuer erhitzt werden, geht dabei in einen dünnflüssigen Zustand über und kann in die Fugen von Zementwandungen eingegossen werden. *Wiegand.*

Verfahren, fertigen Zementbeton ohne Beeinträchtigung seiner Bindefähigkeit aufzubewahren. (Nr. 163 501. Kl. 80b. Vom 4./9. 1903 ab. J ü r g e n H i n r i c h M a g e n s in Hamburg. Zusatz zum Patente 146 243 vom 10./1. 1903.)

Patentanspruch: Verfahren, fertigen Zementbeton ohne Beeinträchtigung seiner Bindefähigkeit aufzubewahren, gemäß Patent 146 243, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung des Zementbetons zu verwendenden Rohmaterialien vor der Mischung unter die vorhandene Lufttemperatur abgekühlt

werden und der Zementbeton nach der Herstellung im abgekühlten Zustande erhalten wird. —

Dem Hauptpatent gegenüber, nach dem der fertige Zementbeton durch Abkühlen unter oder auf die Gefriertemperatur haltbar gemacht werden soll, bietet die vorliegende Erfindung den Vorteil der Vermeidung der kostspieligen Einrichtung zum Gefrieren der Betonmasse usw. Zweckmäßig wird zur Kühlung des Betons in der Weise verfahren, daß man den mit dem Zement zu mischenden Kies- und Steinschlag vor der Mischung längere Zeit ausgiebig mit recht kaltem Wasser besprengt und den Zement bis zur Verwendung in einem kalten Raume aufbewahrt oder auch vor der Verwendung stark abkühlt. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung eines glasigen, als Kittmittel verwendbaren Zementes. (Nr. 162 671. Kl. 30h. Vom 30./10. 1903 ab. P a u l S t e e n b o c k in Dt.-Wilmsdorf.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines glasigen, als Kittmittel verwendbaren Zementes, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphorsäuren oder deren saure Salze mit durch sie zerlegbaren oder mit ihnen reagierenden Berylliumverbindungen gemischt werden. —

Der vorliegende Zement ist besonders als Zahnfüllung verwendbar. Der Vorgang bei der Erhärtung ist so aufzufassen, daß die saure Flüssigkeit dem basischen Berylliumsilikat Berylliumoxyd unter Zurücklassung eines hydratisierten Silikates und unter Phosphatbildung entzieht. Borate, basische Phosphate und das Oxyd eignen sich ebenfalls zur Ausführung des Verfahrens. Ein geeignetes Phosphat erzielt man durch Fällung einer Lösung von $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$ mit neutralem Natriumphosphat. Das geeignete Oxyd wird durch ein schwaches Glühen frisch gefüllten Hydrates gewonnen. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung marmorartiger Gips- oder Zementgegenstände. (Nr. 165 262. Kl. 80b. Vom 14./7. 1903 ab. D r . R o b e r t H ü l s b e r g in Sonneberg, S.-M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung marmorartiger Gips- oder Zementgegenstände, dadurch gekennzeichnet, daß die letzteren, nachdem sie aus der Form herausgenommen sind, der Einwirkung einer konz. Ammoniaklösung etwa 24 Stunden lang ausgesetzt und sodann gereinigt und getrocknet werden, zu dem Zweck, sie zu entfetten, zu härten und das harte, kalte Aussehen des Gipses zu beseitigen. —

Wiegand.

Verfahren zur Herstellung eines zementartigen hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke. (Nr. 164 536. Kl. 80b. Vom 21./9. 1902 ab. W a l t h e r M a t h e s i u s in Hörde i. W.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zementartigen, hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke, dadurch gekennzeichnet, daß die erstarrte Hochofenschlacke in geschlossenen Gefäßen der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf bis zum Zerfall in Pulverform ausgesetzt wird. —

Das Verfahren wird in einem Apparat ausgeführt, der ähnlich dem bei der Kalksandsteinfabrikation gebräuchlichen ist. Die Schlacke wird vorzugsweise in der bei der Wassergranulation erhaltenen Form mit der ihr anhaftenden Feuchtigkeit in

einem Wagen in den Dampfkessel gefahren und dort der Einwirkung des gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Das sich an den Wänden des Kessels ansetzende Kondenswasser sammelt sich in dem unteren Teile des Dampfkessels und fließt ab, saugt sich also nicht in die Schlacke ein, so daß das Produkt ein trockenes, zerfallendes, zementartig abbindendes Pulver ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Ziegelsteinen und ähnlichen keramischen Waren. (Nr. 164 276. Kl. 80b. Vom 10./7. 1904 ab. Louis Emile Muller dit Louis D'Emile Muller in Paris.)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung von Ziegelsteinen und ähnlichen keramischen Waren mit Überzugs- oder Verblendmasse, insonderheit aus Carborund o. dgl., mittels der Presse, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verblendmasse zunächst in Form von Platten unter mäßigem Druck vorformt, sie dann längs der Innenwand einer Preßform aufstellt, in welche auch die Tonmasse eingebracht wird, worauf man unter Anwendung eines beträchtlichen Druckes, der zu einer Formveränderung der Verblendplatte führt, die Tonmasse in Ausschnitte der Verblendplatte hineintreibt, während Rippen der Platte ihrerseits in die Masse eindringen, wodurch die Verblendmasse mechanisch festgehalten wird. —

Die Verblendmassen müssen einen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, der ähnlich dem des Ziegelsteins usw. ist, damit nicht infolge ungleichmäßiger Erhitzung und Abkühlung die Masse wieder absprennen kann. Geeignet hierzu ist eine Masse aus Carborund oder Siliciumkohlenstoffverbindungen, welche den Steinen eine hohe Beständigkeit gegen Feuer, chemische und physikalische Einflüsse verleiht. Nach dem Verfahren wird zuerst aus 92 T. Carborund und 8 T. feuerfestem Ton eine plastische Masse gebildet und diese durch schwaches Pressen in die Form von Platten mit Rippen u. dgl. an der Rückseite gebracht. Gegen diese Carborundplatte wird nun die Tonmasse durch starken Druck gepreßt, so daß wie im Anspruch ausgeführt, eine innige Verbindung von Verblendmasse und Körper entsteht. Es ist so möglich, ein gleichmäßiges Produkt herzustellen, bei dem die Verblendmasse äußerst sicher und fest haftet, bei welchem außerdem die sonst leicht eintretenden Mischungen zwischen Verblendmasse und Körper, die einen Verlust an Verblendmasse bedeuten, fortfallen.

Wiegand.

Verfahren zum Färben natürlicher Steine durch Bildung von Niederschlägen in ihnen. (Nr. 162 560 Kl. 75d. Vom 2./10. 1902 ab. Chemisch-Technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H. in Charlottenburg.)

Patentspruch: Verfahren zum Färben natürlicher Steine durch Bildung von Niederschlägen in ihnen in der Weise, daß nacheinander Verbindungen, welche sich unter Bildung färbender Stoffe umsetzen, in den Stein unter Anwendung von Vakuum und Druck gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß solche Lösungsmittel benutzt werden, welche nur den einen, nicht aber den anderen einzubringenden Stoff lösen, die Lösungsmittel verdunstet

werden, und schließlich eine Flüssigkeit in den Stein gebracht wird welche beide Stoffe löst und so die Bildung des Niederschlages veranlaßt. —

Man trinkt den Stein beispielsweise mit einer wässrigen Lösung von Kaliumchromat unter Benutzung von Vakuum und Druck und entfernt das Wasser wiederum durch Vakuum oder Erwärmung. Hierauf wird der Stein mit einer Lösung von Bleiacetat mit Alkohol getränkt, und auch der Alkohol wieder entfernt. Der Stein enthält also in diesem Stadium Kaliumchromat und Bleiacetat, jedes trocken für sich durch den ganzen Stein gleichmäßig verteilt, ohne daß beide in Reaktion treten können. Hierauf wird der Stein im Vakuum mit Wasser imprägniert; beide Salze lösen sich innerhalb der Poren und treten sofort in Wechselwirkung. Das entstandene chromsaure Blei bildet den gewünschten Farbstoff. Würde man in bekannter Weise hintereinander die wässrigen Lösungen der beiden Bestandteile anwenden, so würde die Umsetzung schon an der Oberfläche des Steins erfolgen, die äußeren Poren des Steins würden verschlossen, und die Farbe kann infolgedessen nicht weiter in das Innere eindringen.

Wiegand.

Anstrichmasse zur Erzeugung wetterbeständiger und gleichzeitig gas- bzw. dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk u. dgl. (Nr. 161 585. Kl. 22g. Vom 21./6. 1903 ab. Heinrich Gärtner in Pribram und Franz Kremen in Königliche Weinberge [Böhmen].)

Patentspruch: Anstrichmasse zur Erzeugung wetterbeständiger und gas- bzw. dampfdurchlässiger Überzüge auf Mauerwerk, Sandstein und ähnlichen porösen Materialien, bestehend aus einer innigen Mischung oder Emulsion von Karnaubawachs und Olivenölseife mit wässriger Natriumsilikat(Wasserglas-)Lösung. —

Die bisher üblichen Mischungen zeigen Ubelstände, indem z. B. Bienenwachs sich ausscheidet und den Anstrich verschmiert, der alsdann außerdem nach dem Trocknen beim Behandeln mit Wasser sich leicht ablöst. Paraffin gibt keine gute Emulsion. Im Gegensatz hierzu wird mittels Karnaubawachs eine dauernde Emulsion erhalten, die sich auch nicht in Flüssigkeit und festen Körper zerlegt, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Man erhält so glatte Anstriche, die gegen Wasser widerstandsfähig sind. Das Auftragen kann mit Zerstäubungsapparaten geschehen. Die Oberfläche wird wasserundurchlässig und wetterbeständig, bleibt aber porös, so daß Gase und Dämpfe in den hygienischen Ansprüchen genügender Weise durchdringen können. Das Präparat kann auch als Bindemittel für neutrale pulverförmige Farben zur Herstellung von Anstrichfarben und in der Freskomalerei Verwendung finden. *Karsten.*

II. 13. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Brodthmann. Verhinderung der Entzündlichkeit des Benzins. (Pharm. Ztg. 50, 706. 23./9. 1905. Berlin.)

Verf. teilt mit, daß entgegen einer früher ausge-

sprochenen Ansicht¹⁾ eine Mischung zu 7 Vol. Tetrachlorkohlenstoff + 3 Vol. Benzin beim Nähern eines brennenden Streichholzes doch noch entflammbar ist. Ein solches Gemisch verbrennt unter HCl-Entwicklung mit rußender Flamme. Erst bei einem Mischungsverhältnis von 9:1 hört die Entflammbarkeit unter gleichen Bedingungen auf.

Fritzsche.

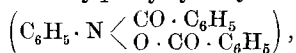
Ed. Schaer. Über den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation. (Ar. d. Pharmacie **243**, 198—217. 6./5. [7./3.] Straßburg i. E.)

An Lösungen von Gallusgerbsäure, Pyrogallol, Chinon (p-Benzochinon), Aloin (Isobarbaloin von L é g e r) Chrysarobin und Brasilin, Vertretern jener zahlreichen phenol- oder auch chinonartigen Benzol-, Anthracen- und Pyronderivate, denen in der Pflanzenwelt eine große Verbreitung zukommt, zeigte Verf., daß schon 1—5 mg alkalischer Substanzen (Pflanzenbasen, Ammoniakderivate, alkalisch reagierender Stoffe) eine spontane Oxydation herbeiführen; erkennbar am Auftreten mehr oder weniger lebhafter Färbungen. Hierbei verhielt sich interessanter Weise Ammoniumnitrit ähnlich wie -acetat und andere dissoziierbare Ammoniumsalze. Es ist also der die Oxydation befördernde Einfluß keineswegs an die Gegenwart stärkerer Alkalien oder an konzentriertere Lösungen alkalischer Stoffe gebunden, sondern erstreckt sich auf ein ungeahnt weites Gebiet der heterogensten Substanzen mit höchst verschieden ausgeprägter, alkalischer Reaktion, wie er sich auch in großen Verdünnungen gelöster alkalischer Stoffe konstatieren läßt.

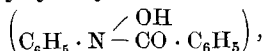
Fritzsche.

Giacomo Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. (Berl. Berichte **38**, 1176—1184. 25./3. [13./3.] Bologna.)

Vor einigen Jahren haben Verf. gefunden, daß der o-Nitrobenzaldehyd sich unter Einwirkung des Lichtes zu o-Nitrosobenzoësäure umlagert. In der vorliegenden Untersuchung beschäftigen sie sich mit den chemischen Wirkungen des Lichtes auf eine Mischung von Nitrobenzol und Benzaldehyd. Auch hier findet eine ähnliche Reaktion statt, die jedoch im einzelnen sich sehr verwickelt gestaltet. Es entsteht eine große Reihe von Verbindungen, unter denen (neben den in erster Linie zu erwartenden, nämlich Nitrosobenzol und Benzoësäure) noch das Dibenzoylphenylhydroxylamin



Benzoylphenylhydroxylamin



Dibenzoyl-p-aminophenol, Benzoyl-o-aminophenol, Benzanilin, Azoxybenzol und o-Oxyazobenzol isoliert werden konnten.

Bucherer.

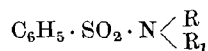
J. G. Holtz. Über die Löslichkeit und das spezifische Drehvermögen von Kohlenwasserstoffen und verschiedenen organischen Säuren und Basen in Pyridin und anderen Lösungsmitteln. (Science **22**, 76—77. 22./6. 1905. Buffalo.)

Verf. berichtet über Lösungsversuche, hauptsächlich

mit Pyridin, das die meisten der untersuchten Stoffe mit Ausnahme von Stärke und einigen Dextrinen auflöst; ferner über den Einfluß von Pyridin auf das Drehvermögen, welches bei den einen erhöht und bei anderen vermindert wird. *D.*

O. Hinsberg und J. Keßler. Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen. (Berl. Berichte **38**, 906—911. 11./3. [15./2.] 1905. Freiburg. i. Br.)

Verf. haben die früher von Hinsberg angegebene Methode der Trennung von primären und sekundären Aminen mittels Benzolsulfochlorid zu verbessern gesucht. Die primären Amide bilden alkalilösliche Benzolsulfamide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, während die aus sekundären Aminen entstehenden Sulfamide



unlöslich sind. Fehler bei der Trennung können aber leicht dadurch entstehen, daß 1. das primäre Amin mit zwei Mol. Benzolsulfochlorid reagiert, wodurch das Reaktionsprodukt gleichfalls alkalilöslich wird, 2. die Benzolsulfamide der höheren primären fetten und der hydrierten zyklischen Basen mit Alkali völlig unlösliche, mit H_2O dissoziierende Salze liefern. Die genannten Fehler lassen sich vermeiden dadurch, daß man die Sulfamide der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{R}$ durch Erwärmen mit alkoholischem Na-Äthylat in die normalen Sulfamide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$ überführt, und andererseits die unter 2. erwähnten Benzolsulfamide durch Behandeln mit Na in absolut ätherischer Lösung in ätherunlösliche Na-Salze verwandelt.

Bucherer.

H. Decker. Über einige Ammoniumverbindungen. Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten Basen. (Berl. Berichte **38**, 1144 bis 1155. 25./3. [28./2.] 1905. Genf.)

Als inerte Basen bezeichnet Verf. solche tertiäre Basen, die, wie man annimmt, infolge sterischer Hindernisse, kein Jodmethylat liefern. Es hat sich später gezeigt, daß Dimethyl- und Diäthylsulfat imstande sind, auch in solchen Fällen quartäre Salze zu bilden, wo die gebräuchlichen Alkylierungsmittel bisher versagten. Doch fanden sich auch solche tertiären Amine, die, wie 6-Bromdimethylamino-2,4-Xylol, N-Methylcarbazol, Phenylindanptakridin, mit Dimethylsulfat nicht reagierten. Andererseits ließen sich die mittels Dimethylsulfat hergestellten Verbindungen durch Umsetzung mit KJ in die schwerlöslichen, aber beim Erwärmen leicht zerfallenden Ammoniumjodide überführen. Verschiedene, aus substituierten Chinolinen erhaltene quartäre Salze wurden durch Oxydation (mittels FeK_3Cy_6) in N-Alkylchinolone übergeführt, die mit den O-Äthern des Carbostyrils isomer sind.

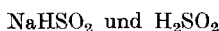
Bucherer.

Luc. Baumann, G. Thesmar und Jos. Frossard. (Manufactur Emil Zündel-Moskau.) Über Formaldehydhydrosulfit. (Veröff. d. ind. Ges. Mühl. i. E. **74**, 348—360. [Sitzung vom 30./11. 1904.] Dezember 1904. Moskau.)

Für das Formaldehydhydrosulfit, das in neuester Zeit für die Färberei große Bedeutung erlangt hat, und dessen Darstellung Verf. beschreiben, kommen vorwiegend 2 Formeln in Betracht: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O}$ und $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$. Verf.

¹⁾ Pharm. Ztg. **49**, 1003.

haben, um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, das Verhalten des Formaldehydhydrosulfits zunächst gegen ammoniakalische Cu-Lösung untersucht und dabei gefunden, daß durch Umkristallisieren der Reduktionswert des Formaldehydhydrosulfits nahezu auf das Doppelte des ursprünglichen steigt. Nach Ansicht der Verff. findet beim Umkristallisieren eine Zerlegung der Doppelverbindung $[\text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O}] + [\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O}]$ statt. Während diese nach dem Schema: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{CuO} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{CH}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$ reagiert, gestaltet sich der Reduktionsprozeß mittels der in Wasser schwerer löslichen Komponente nach dem Schema: $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} (+ 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{CuO} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$. Die Verbindung $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ sehen Verff. als das eigentliche Formaldehydhydrosulfid an und schreiben demgemäß dem Na-Hydrosulfid und der hypothetischen hydroschwefligen Säure die von Schützenberger aufgestellten Formeln

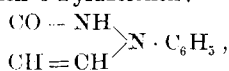


zu. Verff., die übrigens eine quantitative Analyse des reinen Formaldehydhydrosulfits durchgeführt haben, konnten ihre oben dargelegten Ergebnisse durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, sowie vor allem durch synthetische Darstellung der Doppelverbindung aus den beiden Komponenten bestätigen.

Unter den von den Verff. mitgeteilten Eigenschaften des Formaldehydhydrosulfits sind die Reduktionswirkungen gegenüber Nitro- und Azoverbindungen von besonderem Interesse. Die sehr bemerkenswerten Einzelheiten der von den Verff. angewandten analytischen Methoden im Original nachzulesen, sei dringend empfohlen. *Bucherer.*

A. Michaelis. Über die Nitroso- und Azoverbindungen der 3-Pyrazolone. (Berl. Berichte **38**, 154 f., 22./1. 1905 [20./12. 1904]. Rostock.)

Aus der vorläufigen Mitteilung des Verf. ergibt sich, daß in den 3-Pyrazolonen,



das in 4 befindliche H-Atom sehr leicht beweglich ist, da es durch Cl oder Br in Halogen-, durch HNO_2 in Nitroso- und durch Diazoverbindungen in Azoderivate übergeführt werden kann. Letztere sind nach der Meinung des Verf. als wirkliche Azokörper, nicht als Hydrazone aufzufassen, da in 4-Stellung nur 1 H vorhanden ist. *Bucherer.*

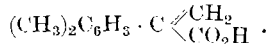
Otto Stillh. Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid. (Berl. Berichte **38**, 1241—1246. 25./3. [15./2.] 1905. Berlin.)

Verf. geht aus von der durch Franchimont festgestellten Tatsache, daß die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid durch konz. H_2SO_4 wesentlich befördert wird. Die von Franchimont ausgesprochene Vermutung, daß sich hierbei zunächst Acetylchwefelsäure, $\text{CH}_3\text{CO.O.SO}_2\text{OH}$, und aus dieser Sulfoessigsäure, $\text{HO}_3\text{S.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, bilde, konnte bisher nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Verf. hat bei der Anwendung der Franchimontschen Methode behufs Darstellung eines Chinazolinderivates die Entstehung zweier Salze be-

obachtet, von denen das eine sich als ein acetylchwefelsaures, das andere als ein sulfoessigsäures erwies. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß durch die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Essigsäureanhydrid tatsächlich die Acetylchwefelsäure entsteht, die bei höheren Temperaturen (bei genügend langer Zeit auch schon bei 60° und noch niedrigeren Temperaturen) in Sulfoessigsäure übergeht. *Bucherer.*

A. Bistrzycki und Eugen Reintke. Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren mittels konz. Schwefelsäure II. (Berl. Berichte **38**, 839—848. 25./2. [11./2.] 1905. Freiburg [Schweiz].)

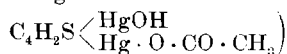
Bistrzycki hatte in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern festgestellt, daß verschiedene Triarylessigsäuren beim Lösen in konz. H_2SO_4 quantitativ CO abspalten und in Triarylcarbinole übergehen. Verff. haben die Reaktion auf weitere Essigsäurederivate ausgedehnt, zunächst auf die Diarylmethyl-essigsäuren, die nach Böttiger und Haib durch Kondensation von Brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (insbesondere Toluol) entstehen. Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf diese Säuren findet neben dem Austritt von CO gleichzeitig auch eine Abspaltung von H_2O statt, und es bilden sich diarylierte Äthylene, z. B. $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2$. Abweichend hiervon verläuft die Reaktion beim p-Xylol. Es entsteht nämlich bei der Kondensation mit Brenztraubensäure ein mittelbares Derivat der Atropasäure



Bucherer.

C. Schwalbe. Über den Schwefelgehalt der reinen Benzole. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 113—118. 1./3. 1905. Darmstadt.)

Verf. hat seine Untersuchungen über den Gehalt der Benzole an Schwefel und dessen quantitative Bestimmung (s. diese Z. **17**, 1252, Ref.) fortgesetzt und dabei die auffallende Tatsache festgestellt, daß selbst die reinsten in der Technik verwendeten Benzole noch 0,010—0,039% S enthalten, und zwar sowohl in der Form von CS_2 als von Thiophen. Letzteres läßt sich, wie Liebermann und Pleus fanden (s. diese Z. **18**, 1067, Ref.), mittels der Liebermannschen Nitrosoreaktion nur dann nachweisen, wenn es in einem Betrag von >0,12% vorhanden ist. Sinkt der Gehalt, wie dies infolge der verbesserten Reinigungsmethoden heute meist der Fall ist, unter diesen Betrag, so muß die Isatinprobe Anwendung finden, die trotz der in letzter Zeit mehrfach geäußerten Bedenken bei richtiger Ausführung zuverlässige Resultate ergibt. Verf. hat eine sehr exakte Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels ausgearbeitet, die im Original nachzulesen ist. Zur quantitativen Bestimmung des CS_2 empfiehlt er die etwas modifizierte Goldbergsche Methode (Überführung in $\text{CS}_2 \cdot \text{NH.NH}_3$), während die genaue Ermittlung des Thiophengehalts weder mittels der Denigèschen noch mittels der Dimrothschen Methode (Fällung des Thiophens mittels Hg-Acetat in Form von



möglich ist.

Bucherer.

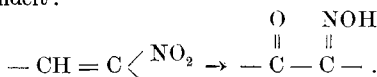
1. Hugo Kauffmann und Alfred Beißwenger. a) Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. b) Zu Kehrmanns Deutung des Fluoreszenzwechsels. **2. Hugo Kauffmann und Adolf Grombach.** Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. (Berl. Berichte 38, 789 bis 801. 25./2. [4./2.] 1905. Stuttgart.)

Die Untersuchungen der Verff. sind vorwiegend physiko-chemischer Natur und beschäftigen sich mit der Frage nach der Entstehung der Fluoreszenz. Verff. vertreten die Ansicht, daß in fluoreszenzfähigen Benzolderivaten leuchtfähige Benzolringe mit sogenannten „fluorogenen“ Gruppen verkettet sind, d. h. solchen Gruppen, die die Eigenschaft besitzen, Fluoreszenz hervorzurufen. Als solche fluorogene Gruppen werden von den Verff. die Carboäthoxylgruppe, ferner aber auch, bei der Einführung in den Hydrochinondimethyläther, die Acetyl- und Vinylgruppe erkannt, während die Benzoylgruppe, in denselben Benzolring eingeführt, wohl das Leuchtvermögen (unter der Einwirkung von Teslaströmen und Radiumstrahlen) zu steigern, aber nicht die Fluoreszenz zu erregen vermag. Dem Benzoylderivat analog verhielten sich die aus ihm mittels der Grignard'schen Methode hergestellten Carbinole und Stilbenabkömmlinge. Im Gegensatz zu Kehrman n führen Verff. den Wechsel der Fluoreszenzfarbe nicht auf Tautomerie, sondern auf Änderungen im Zustande des Benzolrings zurück.

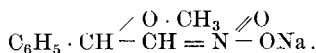
Bucherer.

Jakob Meisenheimer und Friedrich Heim. Über das Verhalten des Phenylnitroäthylens gegen Alkali. (Berl. Berichte 38, 466—473. 11./2. [11./1.] 1905. Berlin.)

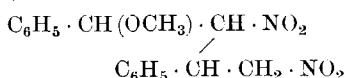
Gewisse aromatische Nitrokörper (Nitroanthracen, β -Nitronaphtalin, 1-Nitrocumaron) werden durch alkoholisches Kali in die isomeren Chinonoxime umgewandelt:



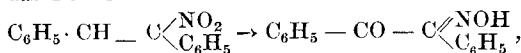
Verff. haben ihre Versuche auf ungesättigte Verbindungen mit aliphatisch gebundenen Nitrogruppen ausgedehnt, z. B. auf das Nitrophenyläthyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{NO}_2$ (aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} + \text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$). Dieses addiert in methylalkoholischer Lösung $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ und bildet den Körper



Durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur geht dieser unter starker Verharzung über in ein neues Produkt, dem Verff. die Formel



zuschreiben. Es nimmt also im vorliegenden Falle die Reaktion einen anderen Verlauf wie oben. Im Gegensatz dazu konnten Verff. das Phenylderivat, nämlich das 7-Nitrostilben, in normaler Weise in das Benzilmonoxim umwandeln:



was Verff. auf den schützenden Einfluß der zweiten Phenylgruppe zurückführen. *Bucherer.*

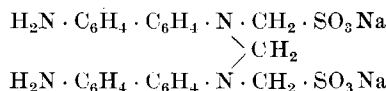
O. Hinsberg. Über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin. (Berl. Berichte 38, 1130—1137. 25./3. [1./3.] 1905. Freiburg i. Br.)

Verf. hat sich mit den im Jahre 1894 veröffentlichten Versuchen von K. A. Hofmann über Thioanilin näher beschäftigt und gefunden, daß in der Schmelze aus Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel mindestens 4 kristallisierte Körper entstehen: Diphenylamin, Dithioanilin = $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (F. 76—77°), das von Merz und Weith beschriebene Thioanilin = $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (F. 108°) und ein neues Thioanilin vom F. 58°. Verf. ist geneigt, in Übereinstimmung mit Nietzki und Bothof das Merz'sche Produkt als Di-p-Verbindung anzusehen, während für das Hofmann'sche Thioanilin die Konstitution einer o-, p-Verbindung in Betracht zu ziehen ist.

Bucherer.

Maurice Prud'homme. Über die Einwirkung von Formaldehyd und Bisulfit auf Diamine. Placaté Nr. 1004 vom 24./11. 1897. Bericht dazu von E. Nöltin g. (Veröff. d. ind. Ges. Mülh. 75, 43—45. [Sitzung vom 23./12. 1904.] Januar 1905. Mülhausen i. Els.)

Verf. hat gefunden, daß bei der Einwirkung von $\text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3$ bzw. SO_2 auf p-Diamine, wie Benzidin, Tolidin, Azoxytoluidin, p-Phenylendiamin usw., eigenartige Substanzen entstehen, die infolge ihres Gehaltes einer Sulfogruppe eine erhöhte Wasserlöslichkeit besitzen. Besonders wichtig ist aber ihre Diazotierbarkeit, so daß sie sich also zur Darstellung von Azofarbstoffen eignen, die, obwohl nur Monoazofarbstoffe, dennoch die Eigenschaft besitzen, auf Baumwolle direkt zu färben. Auch für Wolle eignen sie sich nach Ansicht des Verf. besser als die gewöhnlichen sogenannten Benzidinfarbstoffe. Den neuen Sulfonsäuren, z. B. aus Benzidin, schreibt Verf. die Formel



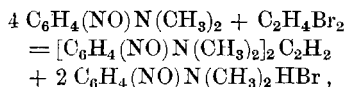
zu, die aber auf Grund neuerer Untersuchungen als fraglich anzusehen ist. *Bucherer.*

W. Vaubel und O. Scheuer. Zur Kenntnis des Benzyläthylanilins und des Benzylidenanilins. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 88 f. 15./2. 1905, Darmstadt.)

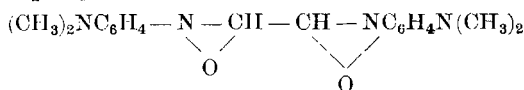
Verff. haben das Benzyläthylanilin in einer Lösung von Eisessig in Gegenwart von HCl und KBr mit KBrO_3 titriert und gefunden, daß entgegen den Erwartungen 3 Atome Br in das Mol. eintreten, wobei der Benzylrest aber in Form von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ abgespalten wird. Abweichend verhielt sich die Base auch insofern, als sie sich mit HCl, unter Verwendung von Kongo als Indikator, nicht titrieren ließ, da ebenso wie auch beim Benzylanilin schon bei den ersten Tropfen Salzsäure eine Bläuung des Kongos eintritt. *Bucherer.*

Henry A Torrey. Die Wirkung von Äthylenbromid auf p-Nitrosodialkylaniline II. (Science 22, 77—78. 22./6. 1905. Buffalo.)

Werden Äthylenbromid und p-Nitrosodimethylanilin zusammen auf 80—90° erhitzt, so tritt folgende Reaktion ein.



d. h. es bilden sich Nitrosodimethylanilinhydrobromid und eine Base, die sich aus 2 Molekeln von Dimethylanilin und der Acetylengruppe zusammensetzt. Die Base ist Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther:



Die Reaktion läßt sich am besten durch Annahme der Bildung eines Zwischenproduktes erklären, aus welchem Bromwasserstoffsäure leicht abgespalten wird. Diäthylanilin reagiert analog. D.

1. F. Ullmann und L. Frentzel. Über die Einwirkung von Cuprochlorid auf Aryldiazoniumsalze.

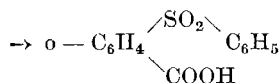
2. F. Ullmann und Alfred Lehner. Über Benzophenonsulfone. (Berl. Berichte **38**, 725—742. 25./2. [27./1.] 1905. Genf.)

Zu **1.** Verff. haben die von Ullmann und Forgan aufgefunden Reaktion, wonach bei der Einwirkung einer salzsauren Cu_2Cl_2 -Lösung auf o-Nitrophenyldiazoniumsalze neben den entsprechenden Halogen- und Azoderivaten auch Biphenylabkömmlinge entstehen, auf andere aromatische Amine ausgedehnt. Die besten Ausbeuten an Diphenylderivaten scheinen die nitrierten Amine (o-, m-, p-Nitranilin, o-Nitranilin-p-sulfonsäure, die isomeren Nitrotoluidine usw.) zu liefern, während die einfachen Amine wie Anilin, o- und p-Toluidin, für die neue Reaktion nicht geeignet sind.

Zu **2.** Die Versuche der Verff. bezweckten, einen neuen Weg zu finden für die Darstellung der Diphenylsulfon-o-carbonsäure und ihrer Derivate, die sich durch innere Kondensation leicht in Benzophenonsulfone überführen lassen. Sie haben ihr Ziel auf zweierlei Weise erreicht: 1.) o-Toluidin \rightarrow o-Toluelsulfonsäure \rightarrow o-Toluelsulfochlorid. Dies kondensiert sich mit Benzol + AlCl_3 zum 2-Methyldiphenylsulfon, das durch KMnO_4 zur 2-Carbonsäure oxydiert wird. Durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180—190° entsteht daraus das gewünschte Sulfon.



in Gegenwart von Cu-Pulver bei höherer Temperatur:

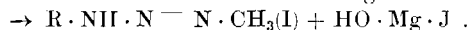
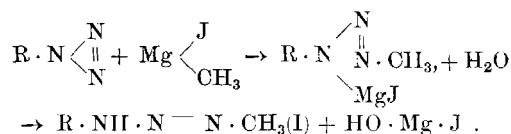


usw. In beiden Fällen läßt sich die Reaktion auch auf die Homologen sowie die Halogen- und Nitroderivate ausdehnen. Bucherer.

Otto Dimroth. Über eine neue Synthese von Diazoaminverbindungen. 4. Mitteilung über Synthesen mit Aziden. (Berl. Berichte **38**, 670 bis 688. 11./2. [28./1.] 1905. Tübingen.)

Von den Diazoaminverbindungen, $\text{R.N}=\text{N.NH.R}_1$, sind solche mit beiderseits aliphatischen Resten noch nicht bekannt geworden. Verff. hat dieselben dargestellt durch Übertragung der Grignard'schen Reaktion auf die Alkyl- und Arylderivate der

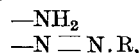
Stickstoffwasserstoffsäure. Die Synthese verläuft z. B. nach dem Schema:



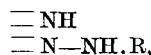
Neben der Formel I kommt die isomere $\text{R.N}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (II) in Betracht. Da der Körper tautomer reagiert, so ist eine Entscheidung zwischen beiden Formeln schwer. Bei der Säurespaltung entsteht R.NH_2 (z. B. Anilin), was für I spricht; bei der Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{CO}$ dagegen $\text{R.N}=\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid das Acetylderivat $\text{R.N}=\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid die Verbindung $\text{R.N}=\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Tatsachen, die für II sprechen. Die Reduktion des Triazens $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{CH}_3$ führt je nach den Bedingungen zu viel Phenylhydrazin neben wenig Anilin oder zu viel Anilin neben Hydrazin. Bucherer.

M. Busch und Ed. Bergmann. Zur Kenntnis der o-Aminoazofarbstoffe. (Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 105—113. 1./3. 1905. Erlangen.)

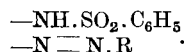
Für die o-Aminoazofarbstoffe kommt neben der normalen Formel



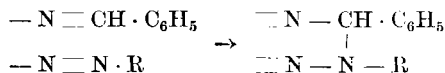
auch die der Hydrazone



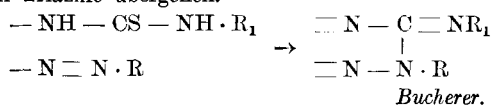
in Betracht. Verff. führen verschiedene Versuche aus, die zeigen, daß die o-Verbindungen in vielen Fällen in normaler Weise wie die p-Amidoazofarbstoffe reagieren. So entstehen z. B. mit Benzolsulfochlorid die entsprechenden substituierten Benzolsulfamide



Allerdings ist zum Gelingen der Reaktion die Anwendung von Pyridin als Lösungs- und säurebindendes Mittel erforderlich. Mit Benzylchlorid entsteht das Benzylderivat, das sich nitrosieren und durch Oxydation, mittels KMnO_4 in Acetonlösung, in die Benzylidenverbindung überführen läßt. Letztere lagert sich durch Erwärmen mit Eisessig in das entsprechende Triazin um:



Bei der Einwirkung von Senfölen entstehen die normaler Weise zu erwartenden Thioureaazokörper, die durch Abspaltung von H_2S gleichfalls in Triazine übergehen.

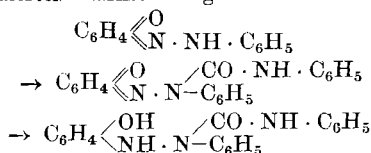


Bucherer.

Heinrich Goldschmidt und Oskar Löw-Beer. Zur Kenntnis der o-Oxyazokörper. (Berl. Berichte **38**, 1098—1112. 25./3. [16./2.] 1905. Christiania.)

Goldschmidt hatte früher versucht, die viel erörterte Frage nach der Konstitution der o-Oxy-

azokörper durch die Anwendung des Phenylisocyanats, des spezifischen Reagens auf Hydroxylgruppen, zu entscheiden. Bei einem wirklichen Oxyazokörper mußte die Anlagerung von C_6H_5NCO und die nachfolgende Reduktion zu einem in Alkali unlöslichen Körper führen, gemäß dem Schema: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, während ein chinonartiger Körper, demselben Verfahren unterworfen, einen alkalilöslichen substituierten Harnstoff ergeben sollte:



Neuere Versuche, bei denen die entstandenen Hydrazokörper auch weiter zu Benzidinderivaten umgelagert wurden, sowie insbesondere die Berücksichtigung der in jüngster Zeit von Auwers (s. diese Z. 18, 1069, Ref.) studierten Umlagerungen von O-Acyl- in N-Acylverbindungen führten die Verf. zu wesentlich anderen Ergebnissen wie die früheren. Während sie vordem der Ansicht zuneigten, daß die o-Oxyazofarbstoffe im Gegensatz zu den isomeren p-Verbindungen als Chinonderivate anzusehen wären, hat nunmehr die Zugehörigkeit der o-Oxy- und ebenso auch der Amidoazokörper zu den Hydrazonen sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. *Bucherer.*

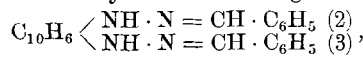
Raymond Vidal. Die Konstitution der Nitrosophenole und die aus dem Studium dieser Verbindungen hervorgehende Auffassung der o-, m- und p-Stellung. (Moniteur Scient. 62, 277—279. April 1905.)

Verf. weist hin auf die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden isomeren und leicht ineinander überführbaren Verbindungen, des Chinonoxims und des Nitrosophenols, von denen ersteres in Form rötlich gelber Schuppen, letzteres als weißliches Pulver kristallisiert. Während aus Chinonoxim bei der Reduktion (mittels Fe oder Fe + Säure) nur in sehr geringen Mengen p-Amidophenol entsteht (neben einer dunkelbraunen amorphen Verbindung), liefert Nitrosophenol sehr gute Ausbeuten. Verf. untersucht dann weiterhin den besonderen Einfluß, den in den Homologen des Phenols, insbesondere den Kresolen, die Methylgruppe ausübt. Auffällig ist z. B., daß bei direkter Nitrosierung des Phenols und m-Kresols ein Chinonoxim, aus o-Kresol dagegen ein Nitrosophenol entsteht. Aus diesen und ähnlichen Erscheinungen zieht Verf. Schlüsse auf die Natur der o-, m- und p-Verbindungen. Obwohl die vorwiegend theoretischen und auch stark hypothetischen Darlegungen, wenn sie von einem Manne wie Vidal herrühren, des wissenschaftlichen Interesses nicht entbehren, dürfte ihre Richtigkeit durch das vorliegende Material noch nicht als bewiesen erachtet werden. *Bucherer.*

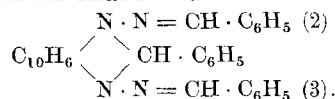
Hartwig Franzen. Über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe. (Berl. Berichte 38, 266—270. 22./1. [9./1.] 1905. Heidelberg.)

Die Versuche des Verf. stellen eine weitere Ausbildung der Buchererschen Sulfitreaktion (vgl.

Referat diese Z. 17, 1251) dar, indem an Stelle des NH_3 das $NH_2 \cdot NH_2$ durch die Beihilfe schwefliger Säure bzw. schwefligsaurer Salze mit Naphtolen (β -Naphtol, 1,3-, 1,5-, 2,3- und 2,7-Dioxynaphtalin) kondensiert wurde. Beim 2,3-Dioxynaphtalin erfolgte die Kondensation auch ohne Mitwirkung der SO_2 schon bei Wasserbadtemperatur, und aus den α - und β -Oxynaphtoesäuren entstand beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Abspaltung von CO_2 das α - und β -Naphtylhydrazin. Das 2,3-Naphtylendihydrazin aus 2,3-Dioxynaphtalin bildet mit 2 Mol. Benzaldehyd die Verbindung



mit einem 3. Mol. des Aldehyds dagegen ein Glyoxalin von der Konstitution



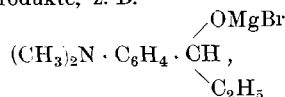
Bucherer.

Frédéric Reverdin und Auguste Dresel. Über Mononitroprodukte des p-Aminophenols. (Berl. Berichte 37, 4452—4456. 10./12. [3./11.] 1904. Genf.)

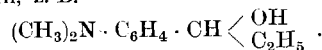
Von Mononitroderivaten des p-Aminophenols sind der Theorie nach nur zwei möglich, während nach Angaben von Hübner durch Nitrieren von N-Benzoyl-p-aminophenol noch ein drittes entstehen soll. Verff. fanden, daß das wirkliche N-Benzoyl-p-aminophenol sich beim Nitrieren zersetzt, und daß das von Hübner nitrierte Produkt ein Dibenzoylderivat ist. Dieses liefert beim Eintragen in HNO_3 vom spez. Gew. 1,52 bei Temperaturen unter 25° ein Dinitrodibenzoyldinitro-p-aminophenol, das durch Verseifen mit H_2SO_4 in ein Dinitro-p-aminophenol (F. $230-231^\circ$) übergeht. Das gleiche Produkt wurde erhalten aus dem Diacetyl-p-aminophenol. Mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,48 entsteht aus dem Dibenzoyl-(und Diacetyl-)p-aminophenol nach dem Verseifen das m-Nitro-p-aminophenol vom F. 154° . Nach den Versuchen der Verff. empfiehlt es sich, bei der Darstellung von Nitroprodukten die beiderseits substituierten Derivate des p-Aminophenols zu verwenden. *Bucherer.*

Franz Sachs und Ludwig Sachs. 1. Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. III. Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen. 2. Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignardschen Reaktion. (Berl. Berichte 38, 510—526. 11./2. [9./1.] 1905. Berlin.)

Zu 1. Bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen (Alkyl- und Aryl-Mg-Halogen) auf den p-Dimethylaminobenzaldehyd erhielten Verff. Additionsprodukte, z. B.



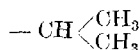
die nach der Zersetzung mit Wasser sekundäre Alkohole liefern, z. B.



Diese gehen unter Abspaltung von Wasser mehr

oder minder leicht in Styrol- bzw. Stilbenderivate über, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Nur beim Carbinol $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ konnte eine Wasserabspaltung nicht erzielt werden.

Zu 2. Verff. beobachteten bei dem Versuch, aus dem letztgenannten Carbinol durch überschüssiges CH_3MgI Wasser abzuspalten, daß der Rest $\text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ in den Rest



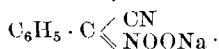
übergeht. Es läßt sich demnach der Aldehydsauerstoff durch zwei Alkyle ersetzen. Ähnlich gestaltet sich das Verfahren zur Darstellung der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Bei dem Versuch, die Reaktion auf andere Aldehyde, wie z. B. Benz-, Anis- und p-Oxybenzaldehyd, auszudehnen, ergaben sich Schwierigkeiten, die das gewünschte Ziel vorläufig nicht erreichen ließen. *Bucherer.*

Th. Zincke und G. Mühlhausen. Über die Anlagerung von Bromwasserstoff an aromatische Carbonylverbindungen. (Berl. Berichte 38, 752 bis 760. 25./2. [2./2.] 1905. Marburg.)

Die Untersuchungen der Verff. über die Einwirkung von trockenem, gasförmigem HBr auf aromatische Carbonylverbindungen (vor allem Derivate des Benzophenons und Dibenzalacetons), wobei zum Teil intensiv gefärbte Additionsprodukte entstehen, sind von großem Interesse für die Theorie der organischen Farbstoffe. Es seien die Ergebnisse hier nur kurz angedeutet. Verff. gelangen zu dem Schluß, daß weder die Hydroxylgruppe, noch die Carbonylgruppe, noch die doppelte Bindung (z. B. im Diphenylbutadien), wenn sie allein vorhanden sind, die Addition von HBr herbeiführen können. Addition findet dagegen statt, wenn die CO-Gruppe und eine Doppelbindung vorhanden sind, oder CO- und Hydroxyl- (bzw. Oxalkyl-) Gruppe (Benzalacetone und p-Oxybenzaldehyd). Eine zweite Doppelbindung (Dibenzalacetone) befördert ebenso wie die Hydroxylgruppe (p-Oxybenzalacetone) die Addition. Im übrigen ist das Additionsvermögen nach Ansicht der Verff. eine Funktion des gesamten Moleküls und nicht einzelner Bestandteile desselben. *Bucherer.*

Wilhelm Wislicenus und Henry Wren. Synthese von Arylnitromethanen und symmetrischen Stilbenderivaten. (Berl. Berichte 38, 502—510. 11./2. [17./1.] 1905. Tübingen.)

Wie von Wislicenus und Endres bereits früher gezeigt wurde, entsteht durch Kondensation von Benzylcyanid mit Äthylnitrat + Na-Äthylat die Na-Verbindung des Phenylisonitroacetonitrils,

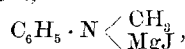


Dieses geht beim bloßen Kochen mit Alkali in Na-Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NOONa}$, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, 180—200°, in Gegenwart stärkerer Laugen dagegen in Stilben über. Da die hier erwähnten Reaktionen teilweise ziemlich glatt verlaufen, so lassen sie sich allgemein zur Darstellung von Körpern der genannten Art verwenden; durchgeführt wurde die Methode neuerdings von den Verff. am o-, m-, und p-Xylylcyanid, sowie dem α - und β -Naphthylacetonitril.

Bucherer.

M. Jaffé. Über die p-Methylaminobenzoësäure. (Berl. Berichte 38, 1208—1211. 25./3. [16./3.] 1905. Königsberg.)

Verf. erhielt aus p-Dimethylaminobenzaldehyd durch Verfütterung an Kaninchen eine Säure, die auf Grund ihrer Zusammensetzung und der Eigenschaften als p-Methylaminobenzoësäure anzusehen war. Der niedrige F., 154—156°, veranlaßten ihn zur Synthese der Verbindung aus p-Aminobenzoësäure und Jodmethyl, wobei tatsächlich eine Säure von gleichen Eigenschaften erhalten wurde. Jedoch ist dieselbe wesentlich verschieden von demjenigen Produkt, das Houben kürzlich durch die Einwirkung von CO_2 auf die Mg-Verbindung des Monomethylanilins,



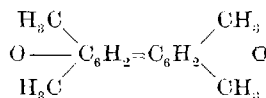
erhalten und als Monomethyl-p-aminobenzoësäure angesprochen hat (vgl. diese Z. 18, 1786, Ref.). *Bucherer.*

Henry A. Torrey und W. H. Hunter. Über die Einwirkung von Jodkalium auf Bromanil und Chloranil. (Berl. Berichte 38, 555 f. 11./2. [3./1.] 1905. Cambridge U. S. A. 23./12. 1904.)

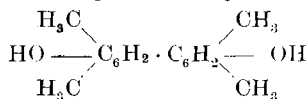
Die Untersuchungen der Verff. beschäftigen sich mit dem Ersatz der Halogene untereinander, insbesondere mit dem Ersatz des Broms und Chlors im Brom- und Chloranil durch Jod infolge der Einwirkung von Jodkalium auf die in Aceton gelösten Verbindungen. Aus Bromanil wurde Dibromdijodbenzochinon erhalten, das mit aromatischen Aminen, z. B. Diphenylamin, Additionsprodukte und, nach der Reduktion, mit Phenolnatrium sowie Anilin Kondensationsprodukte lieferte. Durch Reduktion entsteht anscheinend ein Hydrochinonderivat. Die durch Umsetzen von Chloranil mit KJ entstehende Verbindung ist noch nicht näher untersucht. *Bucherer.*

K. Auwers und Th. v. Markovitz. Über vic. m-Xylenol und ein Tetramethyldiphenochinon. (Berl. Berichte 38, 226—237. 22./1. [4./1.] 1905. Greifswald.)

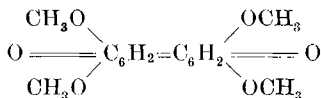
Verff. haben zunächst bei der Nitrierung, später aber mit wesentlich besseren Ausbeuten durch Oxydation des vic. m-Xylenols ein Produkt erhalten, das sie als Tetramethyldiphenochinon bezeichnen, und dem sie die Konstitution



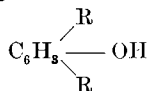
zuschreiben. Durch Reduktion geht dasselbe nicht wieder in das Ausgangsmaterial, sondern in das dem Dichinon entsprechende Hydrochinon



über. Auch bildet sich aus beiden das entsprechende Chinhydron. Bei der Einwirkung von HCl auf das Chinon entsteht ein Monochlorderivat des obigen Hydrochinons. Von besonderem Interesse sind diese Verbindungen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Cörolignon oder Cediret, das als ein Tetramethoxydiphenochinon



aufzufassen ist. Verff. ziehen aus ihren Versuchen und einer Reihe schon bekannter Tatsachen den Schluß, daß die Oxydierbarkeit zu Diphenochinonen eine besondere Eigenschaft der Phenole vom Typus

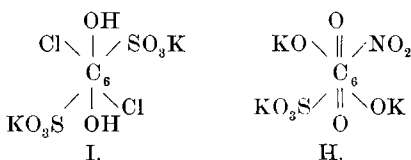


ist. Zum Schluß weisen Verff. hin auf die nahen Beziehungen der Diphenochinone zu den Methylenchinonen $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{CH}_2$, welche letztere als die Stammkörper vieler Farbstoffe von Bedeutung sind.

Bucherer.

R. Nietzki und Alfred Humann. Über Nitro-Dioxychinonsulfonsäure. (Berl. Berichte 38, 453 f. 11./2. [19./1.] 1905. Basel.)

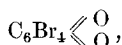
Durch die Einwirkung von KNO_2 auf das dichlorhydrochinondisulfonsäure Kalium (I) erhielten Verff. eine neue Verbindung, der sie die Formel II zuschreiben. Durch Reduktion geht dieselbe in die Amidodioxyhydrochinonsulfonsäure über, die, auch in Form ihres Chlorhydrats, an der Luft wenig beständig ist. Versuche der Verff., eine Ringspaltung vorzunehmen, schlugen fehl.



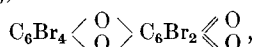
Bucherer.

C. Loring Jackson und F. W. Ruß. Über das Verhalten des Tetrabrombenzochinons gegen Ketone und Aldehyde. (Berl. Berichte 38, 419—421. 11./2. 1905. [12./12. 1904.] Cambridge, U.S.A.)

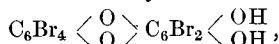
Verff. haben im Anschluß an frühere Untersuchungen die Einwirkung von Ketonen und Aldehyden auf das Tetrabrom-o-benzochinon



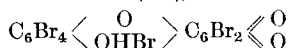
studiert und dabei festgestellt, daß außer dem schon bekannten Hexabrom-o-chinonbrenzcatechinäther (I),



und dem Hexabromdioxybrenzcatechinäther (II),



noch ein dritter Körper, der Heptabrom-o-Chinonbrenzkatechinemiäther (III),



entsteht. Man erhält ihn am besten, wenn man eine Mischung aus 1 g Tetrabromchinon, $\frac{1}{2}$ ccm Aceton und 5 ccm trockenem Benzol zwei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Der Hemiäther III geht beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung oder unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder beim Behandeln mit Aceton in den Äther I über. Reduktionsmittel wie Zn-Staub + Essigsäure oder Phenylhydrazin

reduzieren ihn zum Äther II. Die angewandten Ketone, wie Aceton und Acetophenon, erleiden bei der Darstellung des Äthers III eine teilweise Bromierung.

Bucherer.

St. v. Niementowski und M. Seifert. Neue Dichinoyle. (Berl. Berichte 38, 762—766. 25./2. [8./2.] 1905. Krakau.)

Verf. haben nach der Skraup'schen Methode neue Dichinoyle dargestellt, und zwar das 8,8'-Derivat aus dem 2,2'-Diaminodiphenyl und das 5,5'-Dimethyl-8,8'-Dichinoyl aus dem 6,6'-Dimethyl-2,2'-Diaminodiphenyl. Als eine die Ausbeuten günstig beeinflussende Modifikation der Skraup'schen Synthese erwies sich die Anwendung von Arsensäure (gemäß D. R. P. 87 334 von Chr. A. K n u e p e l) als Oxydationsmittel statt des Nitrobenzols oder statt der den oben genannten Diaminverbindungen entsprechenden Nitrokörper.

Bucherer.

Richard Willstätter und Ludwig Kalb. Über chinoiden Derivate des Diphenyls. II. (Berl. Berichte 38, 1232—1241. 25./3. [13./3.] 1905. München.)

Im Anschluß an ihre früheren Untersuchungen über die chinoiden Derivate aus alkylierten Benzidinen (s. diese Z. 18, 1072, Ref.) haben Verff. die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf p,p-Diphenol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, studiert und dabei das braunrot gefärbte Diphenochinon, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$, die Muttersubstanz des Cörolignons (= Tetramethoxydiphenochinon) erhalten. Dasselbe bildet mit dem Diphenol ein Diphenochinhydrin, das sich in konz. Schwefelsäure mit der kornblumenblauen Farbe des Cörolignons löst. Das Chinon ist gegen Alkalien, Säuren und selbst gegen Wasser ziemlich unbeständig. Seine Oxydationswirkungen sind ebenso energisch wie beim Benzochinon. Durch Reduktion wird Diphenol zurückgebildet. Die Bindung zwischen den beiden Benzolkernen ist sehr fest, woraus Verff. schließen, daß das Gomberg'sche Triphenylmethyl nicht in der von Heintzel angenommenen Weise chinoid konstituiert sein kann.

In analoger Weise wie Diphenol haben Verff. auch Benzidin in Chloroformlösung mit PbO_2 oxydiert und dabei ein rötlichbraun gefärbtes Produkt erhalten, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit erkannt ist, und das bei der Reduktion Benzidin zurückbildet. In Betracht kommen daher die Formeln $\text{NH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH}$ und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Bucherer.

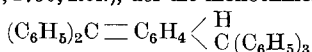
J. Bishop Tingle und William E. Hoffman jun. Kampferoxalsäurederivate. (Science 22, 79. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die zusammengezogenen Formeln $\text{AgHC}_4\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{14}$, $\text{CuC}_4\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{14}$ und $\text{Fe}(\text{HC}_4\text{O}_4\text{C}_8\text{H}_{14})_3$ repräsentieren 3 Arten von den Verff. dargestellten Salze. Mit Aminen sind 4 Verbindungstypen dargestellt und ihre Zusammensetzung und Eigenschaften geprüft worden. Die Zusammensetzung einer 5. Klasse ist noch unbestimmt. Die Amine, aus welchen die vorerwähnten Verbindungen erhalten wurden, sind: α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, p-Toluidin, m-Toluidin, Benzylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Methylamin, o-Phenylendiamin, Benzidin, Nitrotoluidin, Semicarbazin, Benzamidin, Phenylhydrazin. Gewisse andere Amine lieferten negative oder nicht zufriedenstellende Ergebnisse.

D.

A. E. Tschitschibabin. Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls. (Berl. Berichte 38, 771—773. 25./2. [2./2.] 1905. Petrowskoje Rasumowskoje.)

Verf., der für das sogenannte Triphenylmethyl von G o m b e r g die Formel $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ vorgeschlagen hatte (s. diese Z. 18, 1790, Ref.), beschäftigt sich mit den Ausführungen von J a c o b s e n (s. diese Z. 18, 1790, Ref.), der die monochinoide Formel



empfohlen hatte, und ist der Meinung, daß eine endgültige Entscheidung zurzeit noch nicht getroffen werden kann.

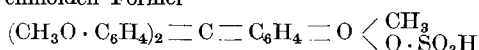
Bucherer.

Adolf Baeyer. Dibenzalacetone und Triphenylmethan.

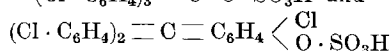
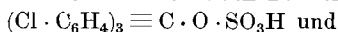
(Berl. Berichte 38, 569—590 u. 1156—1164.

11./2. [9./1.] u. 25./3. [9./3.] 1905. München.)

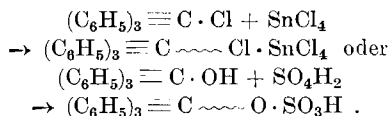
Veranlassung zu den Versuchen des Verf. gaben Betrachtungen über die Konstitution der Salze des Trianisylcarbinols, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot OH$, die nach der chinoiden Formel



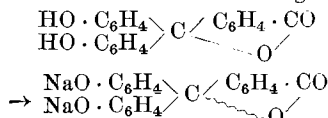
oder nach der Formel $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot O \cdot SO_3H$ zusammengesetzt sein könnten. Verf. hoffte, die Entscheidung treffen zu können durch die Untersuchung der Abkömmlinge des p-Trihalogenarbinols, für welche z. B. die beiden Formeln



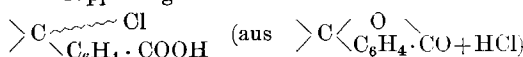
in Betracht zu ziehen wären; falls sie chinoid konstituiert wären, müßten die Verbindungen ihr Halogen leicht in einer durch Silber nachweisbaren Form abspalten. Der Versuch entschied im negativen Sinne, woraus Verf. auf die Richtigkeit der ersterwähnten Formel schließt. Die Sulfate sind ausgezeichnet durch ihre intensive Färbung. Das Trichlorderivat ist im gelösten Zustande (Chloral) tief orange, im kristallisierten braun gefärbt, das Trijodderivat sieht dem Fuchsin zum Verwechseln ähnlich. Beim Erhitzen mit Anilin + Anilinchlorhydrat bildet sich aus beiden Halogenverbindungen Anilinblau. Mit $SnCl_4$ bilden die Carbinolchloride gefärbte Doppelsalze, die aber durch Wasser leicht zerlegt werden. Verf. hat der Beschreibung seiner Experimentaluntersuchungen eine eingehende theoretische Betrachtung vorausgeschickt, durch welche die bisherigen Anschauungen eine sehr starke Änderung erfahren, und die bei ihrer fundamentalen Bedeutung im Original nachgelesen werden muß. Es seien aus den beiden letzten Mitteilungen des Verf. (VII. u. VIII.) nur die allerwichtigsten Sätze angeführt. Aus dem Umstande, daß Triphenylmethylchlorid sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst und die Elektrizität leitet, schließt Verf., daß ein und dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existieren kann, einem farblosen, nicht ionisierten und einem gefärbten, ionisierten („Ionoisomerie“). Zur Erklärung dieser Tatsache nimmt Verf. eine „Carboniumvalenz“ an, die er durch einen ~ Strich bezeichnet. Den Übergang vom einen in den anderen Zustand deutet er durch folgende Gleichungen an:



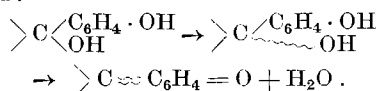
Den Übergang des farblosen Phenolphthaleins in das gefärbte Na-Salz verdeutlicht er folgendermaßen:



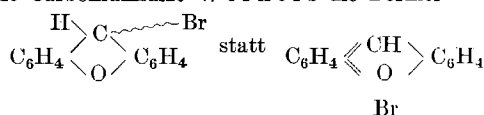
Ähnliches gilt für den Dimethyläther des Phenolphthaleins, das Hydrochinonphthalein, den Diäthyläther des Fluoresceins, dessen gelbes Chlorhydrat die Gruppierung



enthält. Der Übergang des p-Oxytriphenylcarbinols in Fuchson verläuft nach dem Verf. gemäß dem Schema:

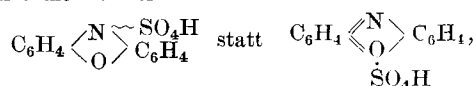


Die zwischen dem Methan-C und dem chinoiden Ring vorhandene Doppelbindung, die er als „Carboniumdoppelbindung“ bezeichnet, sieht Verf. als den eigentlichen Grund der Färbung an. Der Formel des Fuchsons entspricht die des Aurins und der Homolkschen Base, während die Farbbase des Fuchsin $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \equiv C \sim OH$ und das Fuchsin selbst $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \equiv C \sim Cl$ zu schreiben ist. Im Zusammenhang damit bevorzugt Verf. für die Carboniumsalze Werners die Formel



Br

und für die K e h r m a n n sehen Phenoxazoniumsalze die Formel



In der VIII. Mitteilung teilt Verf. näheres über die Zusammensetzung einiger Trihalogenderivate mit, die sehr labiler Natur sind und mit Wasser oder Alkohol sofort zerfallen. Nach Ansicht des Verf. kann man die gefärbten Kohlenstoffverbindungen in 2 Klassen einteilen, nämlich in halochrome, bei denen die Färbung durch Salzbildung erzeugt wird, z. B. bei den Salzen des Triphenylcarbinols und seiner Derivate, und in idiochrome, die an sich schon gefärbt sind, wie das Fuchson, Aurin, Homolks Base usw.

Bucherer.

Georg v. Georgievics. Zur Kenntnis der Ketonspaltung bei den Carbinolen. (Berl. Berichte 38, 884—886. 11./3. [14./2.] 1905. Prag.)

Veranlaßt durch die Veröffentlichung von O. Fischer und W. Heß (s. S. 443, Ref.), teilt Verf. ein ähnliches von ihm aufgefundenes Verfahren mit. Verf. hat bemerkt, daß beim Fällen von p-Fuchsin mit Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Umfange eine Spal-

tung eintritt. Bei Gegenwart von H_2O_2 ist dieselbe beinahe vollkommen. Statt Alkali kann auch (weniger gut) Ammoniak angewandt werden. Noch bessere Ausbeuten an Benzophenonabkömmlingen als p-Fuchsin liefert das Kristallviolett.

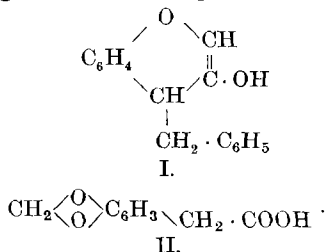
Bucherer.

1. C. Funk und St. v. Kostanecki. Über das 2-Methoxystilben. 2. St. v. Kostanecki und J. Sulser. Über einige Stilbenderivate. 3. St. v. Kostanecki, A. Rost und W. Szabranski. Über das 2-Oxydibenzyl. (Berl. Berichte 38, 939—944. 11./3. [21. u. 22./2.] Bern.)

Zu 1. Da nach der Ansicht von Feuerstein und v. Kostanecki das Brasilin als ein Derivat des o-Oxydibenzyls anzusehen ist, so haben Verff. versucht, die letztere Verbindung synthetisch darzustellen, um sie zum Aufbau des Rufenols (I), der Muttersubstanz des Brasilins, zu verwenden. Bei dem Versuche, aus der 2-Methoxystilben- β -carbonsäure (aus Salicylaldehydmethyläther + Phenylessigsäure nach Oglialoro) das 2-Methoxystilben zu erhalten, bildete sich jedoch Phenylkumarin. Zum Ziel gelangten Verff. mittels der von Fittig und Binder angegebenen Methode: Behandeln der obigen β -Carbonsäure mit starker HJ-Säure und Eingießen des mit Wasser ausgefallenen Reaktionsproduktes in siedende Sodalösung. Analog reagierte die p-, jedoch nicht die m-Methoxyverbindung.

Zu 2. Verff. haben die unter 1. erwähnte Kondensation von der Phenylessigsäure auf die Homopiperonylsäure (II) übertragen und durch nachträgliche Abspaltung von CO_2 (wobei die p-Verbindung gut, die o-Verbindung schlecht und die m-Verbindung überhaupt nicht reagiert) die entsprechenden Methylendioxy-methoxystilbenderivate erhalten. Schließlich haben Verff. sowohl die Phenylessigsäure als auch die Homopiperonylsäure mit Resorcinaledehydmethyläther zu den entsprechenden Carbonsäuren von Stilbderivaten kondensiert.

Zu 3. Verff. haben das o-Methoxystilben durch Alkohol und metallisches Na zum o-Methoxydibenzyl reduziert, dieses mittels konz. HJ entmethyliert und mit Bromessigsäureester zum 2-Dibenzylglykolsäureester kondensiert. Die daraus durch Verseifen leicht entstehende Carbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ steht, wie man sieht, in naher Beziehung zu dem unter 1. genannten Rufenol (I).



Bucherer.

P. Julius. Über die angeblichen Azofarbstoffe aus β, β -Dinaphtol. (Z. Farb. u. Textilind. 4, 12. 1./1. 1905. Ludwigshafen a. Rh.)

Verf. wendet sich gegen die von E. m. Pozzi-Escot aufgestellte Behauptung, daß das β, β -Dinaphtol befähigt sei, mit Diazo- und Tetrazoverbindungen Farbstoffe zu liefern, woraus zu folgern sei,

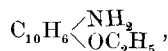
daß die Verkettung der beiden Naphtalinkerne in der β_2 -Stellung stattfindet. Da Verf. auf Grund früherer Untersuchungen zu einem wesentlich anderen Ergebnis gelangt war, so hat er die Angabe von Pozzi-Escot einer erneuten Nachprüfung unterzogen. Dabei wurde gefunden, daß das β, β -Dinaphtol nicht kombinationsfähig ist und daß ihm daher, wie auch aus einer Reihe anderer Reaktionen zu schließen ist, die Konstitution eines $\beta_1 \beta_1$ -Dioxy- α, α -dinaphtyls zukommt. *Bucherer.*

V. Vesely. Über das 2,2-Dinaphto-1,1-imin. (Berl. Berichte 38, 136—139. 22./1. 1905 [27./12. 1904]. Prag.)

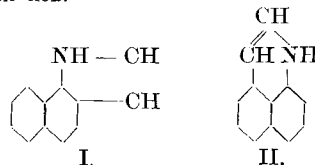
Verf. hat das 1-Nitro- β -naphthylamin in das entsprechende 1-Nitro-2-Jod-(bzw. Brom- und Chlor-)naphthalin übergeführt und daraus durch Behandeln mit Cu-Bronze des 1,1-Dinitro-2,2-dinaphthyl erhalten. Bei der Reduktion mit Zn-Staub in Eisessiglösung bildete sich unmittelbar ein Dinaphtoimin vom F. 216°, das Verf. als identisch ansieht mit dem von Nietzki und Goll aus α -Hydrazonaphthalin (durch Umlagerung) bzw. aus „Dinaphptylin“ erhaltenen Dinaphtoimin. Verf. schließt daraus, daß das „Dinaphtokarbazol“ aus Dinaphptylin kein 1,1-Dinaphthylabkömmling ist, wie Nietzki und Goll angenommen hatten, sondern ein 2,2-Dinaphto-1,1-imin. *Butcherer.*

R. Pschorr und E. Kultz. Über die Konstitution des α -Naphtindols. (Berl. Berichte **38**, 217—219. 22./1. [3./1.] 1905. Berlin.)

Beim Erhitzen des aus *a*-Naphthylhydrazin und Brenztraubensäureester gebildeten Hydrazons erhielt Schlieper das *a*-Naphthindol; andererseits stellte Hinsberg aus *a*-Naphtylamin und Glyoxalnatriumbisulfid eine *a*-Naphthindolsulfonsäure dar. Verff. führten letztere durch Destillation mit Zn-Staub in das Schliepersche *a*-Naphthindol über. Es handelte sich aber noch darum, zu entscheiden, ob diesem Indol die Formel I oder II zukommt. Verff. haben die Konstitution nach I dadurch erwiesen, daß sie einerseits das 2-Äthoxy-*a*-naphthylamin



andererseits die 1,8-Naphtylaminsulfonsäure nach der Methode von Hinsberg mit Glyoxalnatriumbisulfid kondensierten. Im ersteren Falle erhielten sie kein Indol, im letzteren dagegen eine Naphtindoldisulfonsäure, die sich durch Erhitzen mit Zn-Staub leicht in das bekannte α -Naphtindol überführen ließ.

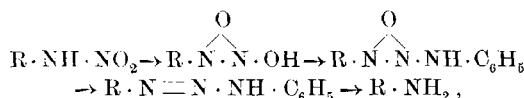


Bucherer.

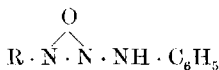
R. Scholl und A. Krieger. 1. Konstitution des Dibrom-1, 5-diamidoanthrachinons. 2. Über das Verhalten der Nitramingruppe, bei der Einwirkung aromatischer Basen auf 2, 6-Dibrom-4, 8-dinitro-1, 5-dinitraminoanthrachinon. (Berl. Berichte **37**, 4681—4692. 29./12. [2./12.] 1904. Karlsruhe i. B.)

Zu 1. Für das beim Bromieren von 1,5-Diamidoanthrachinon entstehende Dibromderivat war die Entscheidung zwischen den Formeln I und II zu treffen. Verff. haben die Konstitutionsbestimmung in der Weise durchgeführt, daß sie das Dibromderivat mittels farbloser HNO_3 (spez. Gew. 1,5 bis 1,52) bei einer Temperatur unter 0° nitrirten, das entstehende Dibromdinitrodinitraminoanthrachinon (III) (das sich in NH_3 löst) mittels Phenol + H_2SO_4 zum Dinitrodibromdiamidoanthrachinon (IV) denitrirten und mittels K_2S zum Dibromtetraamido-A'ch'inon (V) reduzierten; dieses kann auch direkt aus dem NH_4 -Salz von III (s. oben) durch Reduktion mittels H_2S oder Phenylhydrazin erhalten werden. Da bei der Kondensation von V mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung eine Azinbildung nicht stattfindet, so läßt sich daraus auf die Stellung der Amidogruppen zueinander und zu den Bromatomen schließen (gemäß Formel V bzw. I).

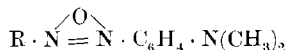
Zu 2. Verff. haben das Verhalten der Nitraminogruppe $-\text{NH}\cdot\text{NO}_2$, gegenüber aromatischen Basen geprüft und dazu den Körper III (s. oben) benutzt. Die Einwirkung desselben auf Anilin gestaltet sich nach Ansicht der Verff. entsprechend dem Schema



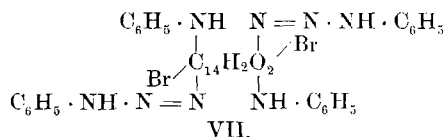
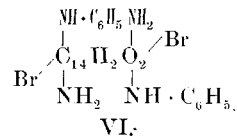
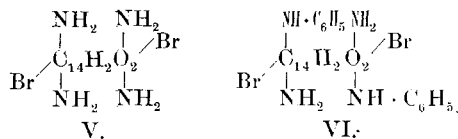
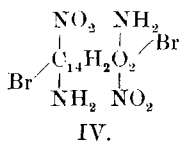
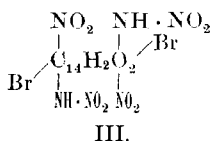
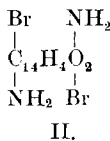
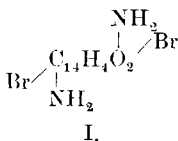
während gleichzeitig in bekannter Weise ein Ersatz der beiden Nitrogruppen im Kern des Radikals R durch Anilidoreste $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, stattfindet, so daß also, bei der Umsetzung von III mit siedendem Anilin, als Endprodukt VI entsteht (neben dem bekannten Azophenin aus Anilin). Mäßigt man die Einwirkung des Anilins ($t < 100^\circ$), so bleibt die Umwandlung der Gruppe $-\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ im Stadium $\text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ stehen; das grüne Reaktionsprodukt hat vermutlich die Konstitution VII; nebenher entsteht hierbei statt des Azophenins (s. oben) sein Generator, das Amidazobenzol. Dem Anilin analog reagiert p-Toluidin, während bei Anwendung von Dimethylanilin statt des Zwischenproduktes



die Verbindung



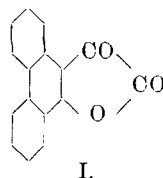
erhalten wird, wobei auch die Nitrogruppen in 4- und 8-Stellung unverändert bleiben.



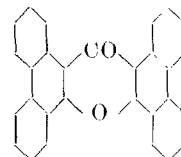
Bucherer.

Richard Meyer und Oskar Spengler. Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon. (Berl. Berichte 38, 440—450. 11./2. [9./1.] und 950—953. 11./3. [23./2.] 1905, Braunschweig.)

Bei der Darstellung der Diphensäure durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon erhielten Verff., wenn sie die Reaktion, statt mehrere Tage, nur 6—8 Stunden dauern ließen, in ziemlich erheblichen Mengen, bis zu 64% des angewandten Phenanthrenchinons, eine in orangefarbenen Nadeln kristallisierende Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$ und dem F. 220 bis 221° , die sie als Laktone ansehen, und der sie die Konstitution I zuschreiben. Durch Alkali wird das Laktone in die entsprechende Oxyssäure umgewandelt. Es kondensiert sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin und geht durch Reduktion in ein Cumaronderivat über. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht, wie Verff. neuerdings durch Untersuchung der beim Erhitzen entweichenden Gase feststellen konnten, nur ein Xanthonderivat (II), nach der Gleichung $2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$. Das ursprünglich in Betracht gezogene Anthrachinonderivat bildet sich also nicht.



I.

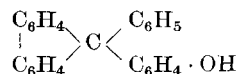


II.

Bucherer.

A. Kliegl. Über Phenylfluoren. (Berl. Berichte 38, 284—297. 22./1. 1905. [21./12. 1904.] München.)

Verf. hat durch Destillation von Triphenylcarbinol mit kristallisierter Phosphorsäure in ziemlich guter Ausbeute Phenylfluoren erhalten. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem Reduktionsprodukt des (aus Fluoren und Mg + Brombenzol darstellbaren) Phenylfluorens. Der Kohlenwasserstoff ist im direkten Sonnenlicht am Methan-C bromierbar, durch $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + Eisessig wird er zum Carbinol oxydiert. Dieses kondensiert sich mit Phenol zum Oxydiphenylfluoren,



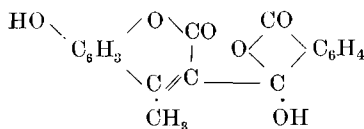
und wird durch PCl_5 in das Chlorid übergeführt. Beim Nitrieren des K.-W. entsteht u. a. ein Mononitroprodukt, dessen Nitrogruppe in p-Stellung zur Diphenylbindung sich befindet. Aus ihm bildet sich

bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ + konz. H_2SO_4 die o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure, die mittels konz. H_2SO_4 zum β -Nitroanthrachinon kondensiert und durch Reduktion (bzw. nachfolgende Umkochen) in die entsprechende Amido- bzw. Oxyssäure übergeführt werden konnte.

Bucherer.

Carl Bülow. Cumarinderivate aus Phthalyl- und Benzyl-o-carbonsäure-[Acetessigester]. (Berl. Berichte 38, 474—486. 11./2. [14./1.] 1905. Tübingen.)

Verf. hat aus Phthalylbenzoylacetone und mehrwertigen Phenolen Benzopyranole erhalten. Bei der Kondensation des Phthalylacetessigesters und der Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit Resorcin bildeten sich statt der Benzopyranole Produkte, die der Verf. als Cumarinderivate anspricht, und zwar auf Grund ihrer elementaren Zusammensetzung und der bei der Alkalischnmelze erhaltenen Spaltungsprodukte, unter denen besonders das Resacetophenon von Wichtigkeit ist. Verf. schließt auf die Laktoneformel



aus der sehr geringen Acidität des neuen Körpers, der bereits durch CO_2 aus seiner Lösung in Soda ausgefällt wird. Ähnlich wie Resorcin reagieren auch Phloroglucin und Pyrogallol.

Bucherer.

Richard Meyer. Notiz über Phenylxanthen. (Berl. Berichte 38, 450—453. 11./2. [9./1.] 1905. Braunschweig.)

Verf. hat bei der Destillation des Fluorans mit Zn-Staub einen Körper von der Formel $C_{19}H_{14}O$ erhalten, dem er die Konstitution eines Phenylxanthen zuschrieb. In neuerer Zeit ist die Verbindung von Ullmann und Engi erhalten worden. Obwohl die Schmelzpunkte der beiderseits erhaltenen Produkte nicht genau übereinstimmen (Unterschied von etwa 6°), so ist Verf., auf Grund neuerlichen Vergleichs der Eigenschaften, doch geneigt, die Identität der beiden Substanzen anzunehmen.

Bucherer.

Franz Kunkell. Über einige Derivate des 2,4-Diketotetrahydrochinazolins. (Berl. Berichte 38, 1212—1215. 25./3. [9./3.] 1905. Rostock.)

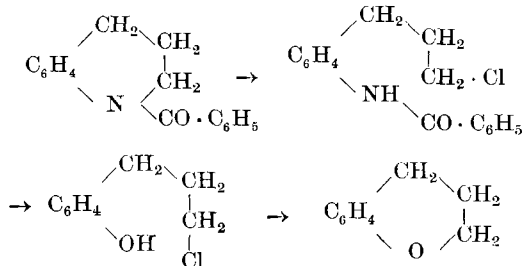
Veranlaßt durch die Veröffentlichung von Pawlowski (s. diese Z. 18, 1792, Ref.) teilt Verf. mit, daß er eine große Zahl von 2,4-Diketochinazolinen dargestellt und untersucht hat, nämlich außer dem 3-Phenyl-, 3-Bromphenyl-, 3-o- und p-Tolyl- auch das 4-Phenacylderivat, sowie ein Nitro- und Amido-Produkt. Schließlich erhielt er auch durch Kondensation von Guanidin mit Anthranilsäure das 2-Imino-4-ketotetrahydrochinazolin.

Bucherer.

J. v. Braun und A. Steindorff. Synthese des Chromans. (Berl. Berichte 38, 850—855. 25./2. [18./2.] 1905. Göttingen.)

Verff. haben aus Tetrahydrochinolin in der Weise Chroman dargestellt, daß sie das Benzoylderivat der Hydrobase in bekannter Weise (s. diese Z. 18, 1792, Referat) mittels PCl_5 in das N-Benzoyl- γ , o-Chlorpropylanilin überführten, den Benzoylrest mittels HCl abspalteten, das erhaltene Amin diazo-

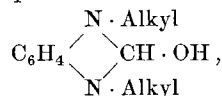
tierten, zum Phenol umkochten und durch Abspalten von HCl in alkalischer Lösung den Ring-schluß herbeiführten, nach dem Schema:



Das Chroman ist als die Stammsubstanz der Cumarine, und insbesondere der von Kostanecki näher erforschten Chromone, Flavone, Flavanone usw. anzusehen und daher von großem theoretischen Interesse. Es ist eine intensiv pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.

1. Otto Fischer. Über Benzimidazole und deren Aufspaltung. 2. Otto Fischer und Walter Heß. Zur Kenntnis der Ketonspaltung bei den Triphenylcarbinolen. (Berl. Berichte 38, 320 bis 328 und 335—338. 22./1. [9./1.] 1905. Erlangen.)

Zu 1. Bei der Alkylierung der Benzimidazole entstehen die Monoalkylderivate in der Regel nicht in reinem Zustande, da schon bei $t < 100^\circ$ sich die Bildung von Dialkylderivaten bemerklich macht, die bei $t > 100^\circ$ fast ausschließlich entstehen. Die Monoderivate erhält man daher am besten aus den Monoalkyl-o-phenylendiaminen und Ameisensäure. Verf. stellte aus 1 Mol. Benzimidazol + Halogenalkyl (2 Mol. oder Überschuß) zunächst Dialkylbenzimidazolhalogenide und aus ihnen mittels Alkalien die entsprechenden Benzimidazolole,



dar. Durch Kochen mit Alkali tritt Spaltung in $HCOOH$ und Dialkyl-o-phenylendiamine ein. Diese gehen durch Oxydation mittels $FeCl_3$ in Azoniumchloride über (siehe diese Z. 18, 190 [Ref.]). Die μ -Methyl-N, N'-dialkylbenzimidazolole dagegen werden, auch wenn sie im Benzolkern durch Halogen substituiert sind, nur minimal aufgespalten.

Zu 2. Verff. bezweckten mit ihren Versuchen die genauere Feststellung, wie die Ketonspaltung bei Anwendung von Oxydationsmitteln verläuft. Beim Trinitrotriphenylmethan gelang sie am leichtesten durch 3stündiges Erhitzen mit konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) auf 150° . Auch die p-Trihalogen (Cl, Br und J)-triphenylmethane erleiden die Ketonspaltung ziemlich leicht; so wurden z. B. bei der Darstellung des Tribromtriphenylcarbinols, aus dem entsprechenden Methan, als Nebenprodukt ca. 20% an p-Dibrombenzophenon erhalten.

Bucherer.

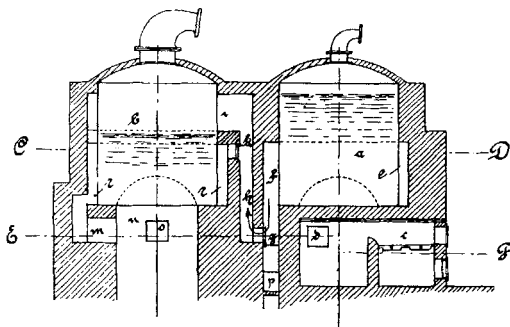
Verfahren zur Entwässerung von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spezifischen Gewicht als Wasser. (Nr. 161 524. Kl. 12r. Vom 22./1. 1904 ab. Rütgerswerke A.-G. in Berlin.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Entwässerung

von Teer, Teer- und Mineralölen mit größerem spezifischen Gewicht als Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß durch die von oben nach unten fortschreitende Beheizung, also zuerst des Dampf- raumes und dann des darunter liegenden Flüssigkeitsraumes der Retorte, nacheinander das aufschwimmende, dann das emulgierte und schließlich das chemisch gebundene Wasser von dem Teer bzw. den Ölen abgeschieden wird.

2. Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Abgabe der Feuerung (c) einer oder mehrerer Destillationsretorten (a), welche zuerst den Dampfraum, dann den Flüssigkeitsraum einer oder mehrerer Entwässerungsretorten (b) umspülen, durch in die Heizkanäle (f h) eingeschaltete Schieberklappen (g k) oder gleichwirkende Mittel geregelt werden kann. —

Die Destillation von Teer, Teer- und Mineralölen wird durch den Wassergehalt dieser Stoffe erschwert, weil starke Schaumbildungen auftreten und durch Überkochen eine Verunreinigung der Destillate bewirkt wird. Es ist zur Vermeidung dieser Umstände eine sehr vorsichtige, langsame



Destillation notwendig, die einen großen Aufwand an Zeit und Brennstoff erfordert. Bei Anwendung des vorliegenden Entwässerungsverfahrens soll die Destillation in glatterer und einfacherer Weise vor sich gehen. *Wiegand.*

Verfahren zur Nutzbarmachung von Wassergasteer. (Nr. 163 623. Kl. 12r. Vom 1./3. 1904 ab. Dr. Ludwig Scholvien in Grünau (Mark).)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines besonders zum Betrieb von Motorfahrzeugen, als Ersatzmittel für Terpentinöl usw. geeigneten Produkts aus Wassergasteer, dadurch gekennzeichnet, daß man den Teer vollständig entwässert, destilliert, das Destillat mit Säure behandelt, es sodann mittels Alkali entsäuert und von neuem destilliert. —

Der bei der Vergasung von Petroleumkohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Carburierungsmitteln erhaltene Wassergasteer, der sich wegen seines starken Wassergehaltes nicht destillieren läßt, wird bisher nur auf Pech verarbeitet oder als Brennstoff verwendet. Auch bei mechanischer Entwässerung ist die Destillation immer noch nur in kleinen Mengen möglich. Bei dem vorliegenden Verfahren geschieht die Entwässerung nach Patent 161 236, s. d. Z. 18, 1792 (1905), worauf man destillieren kann, so daß nur Pech zurückbleibt. Das Destillat wird in bekannter Weise mit Säure und Alkali behandelt

und nochmals destilliert, wobei zunächst ein völlig wasserklares, schwach ätherisch riechendes Destillat übergeht. Sobald das Destillat gelblich und ölig wird, fängt man es gesondert auf und behandelt diese Anteile wiederum mit Säure und Alkali, sowie durch Destillation. Ohne solche Behandlung kann man das Produkt nicht vollständig entfärben und von teerigen und öligen Bestandteilen befreien. Das Produkt hat ein spez. Gew. von etwa 0,860—0,920, siedet bei etwa 100—240° und besteht wesentlich aus Kohlenwasserstoffen von noch nicht aufgeklärter Natur. Von Petroleumdestillaten unterscheidet es sich durch sein Verhalten als Lösungsmittel, sowie durch den höheren Entflammungspunkt von etwa 30°. Es ist besonders für motorische Zwecke geeignet, für die es 20—30% mehr Betriebskraft liefert als gewöhnliche Destillate. Auch als Terpentinölersatz kann es verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer. (Nr. 163 446. Kl. 12r. Vom 18./6. 1903 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwach riechenden, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man rohen Buchenholzteer unter Erwärmen auf etwa 120—150° so lange mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt, bis das zurückbleibende Produkt sich in verdünnten Alkalilösungen löst. —

Man hat zwar schon verschiedene Öle mit Luft oder Sauerstoff behandelt, niemals aber ist ein alkalilösliches Produkt hergestellt worden. Das Produkt ist in mancherlei Beziehung dem Kolophonium ähnlich. Aus den alkalischen Lösungen kann man Alkalisalze aussalzen, Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze fallen aus den alkalischen Lösungen die betreffenden Salze des neuen Produkts, die auch durch Aufnahme von Metallen oder Metalloxyden in der Wärme erhalten werden. Das Produkt unterscheidet sich von Holzteer dadurch, daß es eine feste, spröde, glänzende Masse bildet und nur schwach riecht, von anderen löslichen Produkten (Pixol-Resol) dadurch, daß es sich ohne Zusatz von Seife oder Holzgeist in Alkalien löst. Das Produkt soll zu medizinischen und pharmazeutischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Farblacken u. dgl. dienen. Der Verbrauch an Luft richtet sich nach der Einrichtung des Apparates, besonders dessen Durchmesser und Höhe, und dem Wassergehalt des Teers. Als Nebenprodukt kann Holzessig gewonnen werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen. (Nr. 163 815. Kl. 12p. Vom 26./3. 1901 ab. Dr. Heinrich Brat in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines organischen Silberpräparats aus Gelatose und Silbersalzen unter nachträglichem Zusatz von Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung des Silbersalzes und der gemäß Patent 121 997 erhältlichen Gelatose eine der Säure des Silbersalzes äquivalente Menge Alkali zugesetzt wird, worauf das organische Silberpräparat durch Fällen mit Alkohol oder durch

Eindampfen nach vorhergehender Dialyse in feste Form übergeführt wird. —

Infolge der Gegenwart der Gelatose wird durch das Alkali das Silber nicht ausgefällt, sondern es entsteht eine klare Lösung, aus welcher das neue Silberpräparat gewonnen wird. Von anderen bekannten Verfahren unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß nicht, wie dort, zunächst ein unlösliches Zwischenprodukt entsteht, das durch Alkalizusatz löslich gemacht wird, abgesehen davon, daß bei jenen Verfahren auch andere Eiweißderivate verwendet werden. Ebenso unterscheidet sich das Präparat von anderen, bei deren Herstellung geringere Mengen Alkali verwendet werden, so daß sie noch die Säure des Silbersalzes in Form des letzteren enthalten, während bei vorliegendem Präparat das ursprünglich angewendete Silbersalz vollständig entfernt wird. Die Herstellung von anorganischen Silbersalzen freier Präparate ist zwar auch mittels Silberoxyds möglich, aber nur unter Erwärmung, wobei eine Zersetzung des Eiweißpräparats unter Dunkelfärbung eintritt. *Karsten.*

Karsten.

Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole. (Nr. 164 294. Kl. 12o. Vom 5./7. 1903 ab. Louis Bouveault und Gustave Blanc in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ester solcher Säuren, welche neben den Carboxylgruppen keine Carbonylgruppen enthalten, bei Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit Natrium behandelt.

2. Abänderung der Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von solchen Säuren verwendet, welche in α -Stellung zum Carboxyl eine Acetylgruppe enthalten. —

Die Umwandlung der Carboxylgruppe in die Carbinolgruppe war bisher nur durch Reduktion der Säurechloride oder -anhydride mittels Natriumamalgams oder mittels des Zinkkupferpaares zu erreichen gesucht worden, sowie durch Reduktion von Laktone mit Natriumamalgam. Diese Verfahren sind technisch bedeutungslos, da sie schlechte Ausbeuten liefern, und die Alkohole verunreinigt werden. Auch die Reduktion der Ester der Oxy Säuren zu Alkoholen bei der Überführung in Aldehyde (Zuckerarten) mittels Natriumamalgams ist nur als Nebenreaktion beobachtet worden. Das vorliegende Verfahren ist dagegen einer allgemeinen Anwendung fähig, was nicht vorauszusehen war, da bisher eine analoge Reaktion nur bei der Cyclohexanoncarbon säure beobachtet worden war, die eine Carbonylgruppe in p-Stellung zum Carboxyl enthält, während nicht vorauszusehen war, daß auch Säuren ohne eine derartige aktivierende Gruppe als Ausgangsmaterial für die technische Darstellung schwer zugänglicher primärer Alkohole geeignet sein würden. Die Anwendbarkeit der Reaktion ist in einer großen Anzahl von Beispielen aus der Fettreihe, der hydroaromatischen und der aromatischen Reihe gezeigt. Nur die Ester der Benzoesäure und einiger substituierten Benzoesäuren scheinen sich nicht zu eignen. Bei ungesättigten Säuren wird eine in α - β -Stellung befindliche Äthylenbindung in der Regel aufgelöst, während andere Doppelbindungen meist unverändert bleiben.

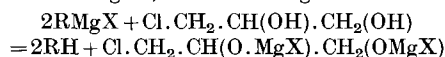
Karsten.

Karsten.

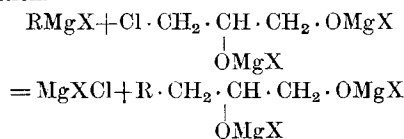
Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole. (Nr. 164 883. Kl. 12o. Vom 5./3. 1904 ab. Victor Grignard in Lyon-Frankr.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man auf gemischte organische Verbindungen des Magnesiums von der allgemeinen Formel $R.MgX$, wobei das R ein organisches einwertiges Radikal und das X ein beliebiges Halogen bedeutet, Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken läßt. —

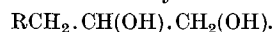
Die Herstellung ein- und mehrwertiger Alkohole mittels metallorganischer Verbindungen ist bisher noch nicht versucht worden, weil man annahm, daß die Anwesenheit des Hydroxyls in den Alkoholen und ihren Halogenderivaten die Umsetzung in anderer Richtung verlaufen lassen würde. Dies hat sich aber, wie das vorliegende Verfahren zeigt, als unrichtig erwiesen und zwar deshalb, weil die Reaktion in zwei Phasen verläuft. Beispielsweise tritt, wenn man vom α -Monochlorhydrin des Glycerins ausgeht, zunächst folgende Reaktion



und bei Einwirkung eines weiteren Moleküls der organischen Magnesiumverbindung die weitere Reaktion.



ein. Das zuletzt erhaltene Produkt ergibt beim Behandeln mit Wasser das Glykol



Das Verfahren ist zunächst auf Äthylmonochlorhydrin und Glycerin- α -monochlorhydrin angewendet worden. Beispielsweise ist beschrieben die Herstellung vom primärem Phenyläthylalkohol, 1-Phenyl-2-3-propandiol, primärem p-Kresyläthylalkohol, Isohexylglykoll und anderen. Man kann bei der ersten Umsetzung, die nur die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe des Alkohols beseitigen soll, auch eine andere gemischte Magnesiumverbindung anwenden, als für den zweiten Teil der Umsetzung.

Karsten.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkohola-
ten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden.
(Nr. 164 297. Kl. 12o. Vom 2./8. 1904 ab.
Georges Imbert in Nürnberg und Dr.
Willy Kraft in Mülhausen i. Els.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholen der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalihydroxyde unter Zusatz von Calciumcarbid oder einem Gemisch von Calciumcarbid und Kalk in einwertigen Alkoholen der Paraffinreihe auflöst. —

Die Möglichkeit, mittels Calciumcarbids das Wasser bei der Lösung von Alkalihydroxyden in Alkohol vollständig zu entfernen, während sonst nur ein Gleichgewichtszustand entsteht, der keine wasserfreien Alkoholate gewinnen läßt, ließ sich nicht voraussehen, da das Verhalten des Carbids

gegenüber einem so stark wasseranziehenden Mittel, wie es eine alkoholische Alkoholate enthaltende Lösung darstellt, nicht feststand, denn bei der Entwässerung eines Alkohols durch Calciumcarbid handelt es sich um viel schwächer wasseranziehende Mittel. Bei einem Ersatz des Calciumoxyds durch Strontium- oder Baryumoxyd erhält man keine reinen Alkalialkoholate, sondern Gemische mit Strontium- oder Baryumalkoholat. Das Alkoholat wird durch Eindampfen der von dem Erdalkalihydroxyd abfiltrierten Lösung unter Luftabschluß isoliert. Die erhaltenen Alkoholate sind sehr rein und bei Luftabschluß lange haltbar. *Karsten.*

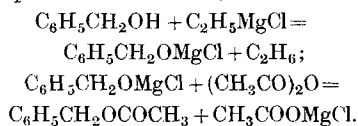
Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen. Nr. 162 863. Kl. 12o. Vom 8./12. 1903 ab. Dr. Josef Houben in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Phenol auf Alkylmagnesiumchloride und die so entstehenden Magnesiumverbindungen sodann auf Anhydride oder Chloride aliphatischer Säuren einwirken läßt. —

Das Verfahren gestattet die Esterifizierung auch solcher Alkohole, die sich bei den üblichen Esterifizierungsmethoden wegen ihrer Empfindlichkeit verändern oder wie tertiäre Alkohole nur z. T. in Reaktion treten. Die Anwendung von Alkoholaten der Formel $\text{R} > \text{C(R).O.MgJ}$ ist zwar

schon vorgeschlagen worden, doch sind die Jodide und Bromide nicht erfolgreich verwendbar, weil bei ihrer Anwendung die empfindlichen Alkohole stark gefärbt und verharzt werden. Mit den Chlormagnesiumverbindungen jedoch, die meist in Äther leicht löslich sind, verläuft die Veresterung in vielen Fällen fast quantitativ, sogar bei mehrwertigen und in Äther unlöslichen Alkoholen, wie Terpin. Der Alkohol wird der ätherischen Alkylmagnesiumchloridlösung unter Kühlung vorsichtig zugesetzt und nach einiger Zeit das Säureanhydrid oder Chlorid in ätherischer Lösung ebenfalls unter Kühlung allmählich zugefügt.

Beispiel der Reaktionen;



Karsten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschweifigen Säure mit Aldehyden. (Nr. 165 280. Kl. 12o. Vom 26./2. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschweifigen Säure mit Aldehyden, darin bestehend, daß man gesättigte Aldehyde in solchen Mengen auf die Salze und Doppelsalze der hydroschweifigen Säure bei Ausschluß oder in Gegenwart von die hydroschweifige Säure freimachenden Säuren einwirken läßt, daß das Produkt in der Kälte Indigolösung nicht reduziert.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man

Bisulfitverbindungen der gesättigten Aldehyde mit Zinkstaub und Bisulfit, wobei der Zinkstaub in einer zur Reduktion des vorhandenen freien und gebundenen Bisulfits ausreichenden Menge angewendet wird, oder mit Zinkstaub und Säuren behandelt. —

Die neuen Verbindungen zeigen unter gewöhnlichen Umständen keine reduzierenden Eigenschaften; sie sind auch gegen Wärme so weit unempfindlich, daß man sie im Vakuum unzersetzt zur Trockne dampfen kann. Beim Dämpfen zerfallen die Verbindungen in ihre Komponenten, und die Reduktionswirkung des Hydrosulfits kommt zur Geltung. Die hydroschweifige Säure kann auch durch Zusatz von Substanzen frei gemacht werden, die zu dem Aldehyd eine größere Affinität besitzen, z. B. durch Bisulfit, das die Formaldehydhydrosulfitverbindung schon in der Kälte zu zersetzen vermag. —

Karsten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen. (Nr. 162 875. Kl. 12o. Vom 27./1. 1904 ab. Dies.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen, darin bestehend, daß man Hydrosulfite mit oder ohne Ammoniak in Gegenwart von Alkalien mit Aceton oder Methyläthylketon zusammenbringt. —

Es ist zwar bekannt, daß Aceton die Beständigkeit fester, wasserfreier Hydrosulfite erhöht (Patent 138 093). Auch können Druckfarben, die mit Zinkstaub und Bisulfit hergestellt sind, durch Zusatz von Aldehyden oder Aceton haltbar gemacht werden. Diese Präparate waren aber immerhin nur beschränkt haltbar, und erst die Anwesenheit von Alkali sichert die Haltbarkeit bei höheren Temperaturen und längere Aufbewahrung in der Wärme.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen. (Nr. 165 808. Kl. 12o. Vom 29./12. 1904 ab. Zusatz zum vorstehenden Patent.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 162 875 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalihydrosulfite mit Ammonium und Aceton oder Äthylmethylketon bei Abwesenheit von freiem Alkali versetzt und sodann im Vakuum zur Trockene verdampft. —

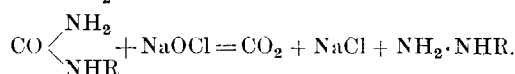
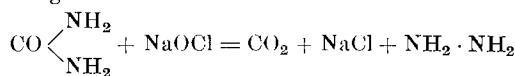
Die nach Patent 162 875 erhaltenen beständigen Präparate, die man durch Zusammenbringen von Hydrosulfiten mit Ketonen in Gegenwart von Alkalien erhält, sind in der Küpe nicht direkt verwendbar, müssen vielmehr z. B. mit Bisulfit versetzt werden, um das Hydrosulfit zur Wirkung zu bringen. Nach vorliegendem Verfahren erhält man Produkte, die ebenfalls relativ beständig, aber direkt in der Küpe verwendbar sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Derivaten. (Nr. 164 755. Kl. 12q. Vom 7./2. 1903 ab. Dr. P. Peterschekow in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Harnstoff und dessen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivate Hypochlorit- bzw. Hypobromitsalzlösungen in annähernd molekularem Verhältnis bei niedriger Tem-

peratur, zweckmäßig bei Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen, zur Einwirkung bringt. —

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



Die Aldehyde oder Ketone führen das Hydrazin in die entsprechenden Aldazine oder Ketazine über und vermeiden so dessen Zersetzung. Das Hydrazin wird aus diesen Verbindungen durch Erwärmen mit Mineralsäuren als Salz gewonnen. Bei den Derivaten des Harnstoffs ist der Zusatz der Aldehyde oder Ketone nicht erforderlich. Als Aldehyd kann Benzaldehyd, Acetaldehyd, Glucose usw. verwendet werden. Zur Darstellung des Hydrazins braucht man nicht von reinem Harnstoff auszugehen, kann vielmehr auch unmittelbar Harn verwenden, in dem der Harnstoffgehalt vorher bestimmt wird.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. (Nr. 163 103. Kl. 12o. Vom 26./6. 1902 ab. Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 161 882 vom 30./3. 1902, s. diese Z. 18, 1794 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 161 882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische der trocknen Alkali- und Erdalkalisalze nicht mit Sulfurylchlorid, sondern mit den Chloriden der Phosphorsäure und Kohlensäure behandelt. —

Die Chloride der Phosphorsäure oder Kohlensäure ergeben ebenso wie das im Hauptpatent verwendete Sulfurylchlorid gegenüber der alleinigen Verwendung der Erdalkalisalze weit höhere Ausbeuten, und es wird die Bildung beigemischten Chlorides vermieden.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion. (Nr. 163 842. Kl. 12o. Vom 10./9. 1903 ab. Kinzberger & Co. in Prag.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalsäure oder das zu reduzierende Oxalsäurederivat in schwefelsaurer Lösung bei niedriger bzw. mäßiger Temperatur unter Verwendung von Bleikathoden in einer mit Diaphragma versehenen Zelle elektrolytisch reduziert. —

Das Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure durch Überführung von Chloral mittels Cyanalkalium in Dichloressigsäure und Digerieren der letzteren mit Wasser ist umständlich und teuer und liefert auch schlechte Ausbeuten. Bei den bisherigen Versuchen zur elektrolytischen Reduktion von Oxalsäure wurde eine weitergehende Reduktion zu Glykolsäure bzw. Ameisensäure erhalten. Wenn

dagegen Bleielektrolyten und Diaphragmen, sowie eine Elektrolytflüssigkeit aus Schwefelsäure von 2—90% Monohydratgehalt verwendet und bei niedrigen Temperaturen gearbeitet wird wie bei vorliegendem Verfahren, so erhält man Glyoxylsäure in kurzer Zeit und mit sehr guter Ausbeute. In analoger Weise kann man die bisher unbekannten Glyoxylsäureester und das Glyoxylsäureamid aus den Estern und dem Amid der Oxalsäure erhalten, ebenso Glyoxylsäure und deren Ester aus Oxaminsäure und deren Estern. Endlich kann man aus Oxanilsäure und ihren Derivaten Phenylglycin und dessen Derivate erhalten. Die Stromausbeuten sind gut. Die Stromdichte kann von etwa 2 bis etwa 10 Amp. pro qm schwanken.

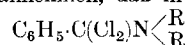
Karsten.

Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen. (Nr. 164 365. Kl. 12o. Vom 22./3. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

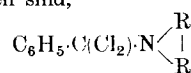
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzol- oder andere aromatische Acidylverbindungen von sekundären cyclischen Basen mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt. —

Die Amidchloride aus Benzoyl- oder anderen aromatischen Acidylderivaten sekundärer cyclischer Basen und Phosphorpentahalogeniden verhalten sich beim Erhitzen anders als verschiedene analoge Verbindungen.

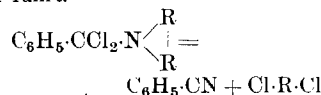
Man kann annehmen, daß in der Formel



bei den Amidchloriden aus Basen mit geschlossener Atomgruppierung die beiden Alkylreste untereinander verbunden sind,



Es ist dann verständlich, daß die Spaltung dieser Substanzen entweder zu einem Imidchlorid mit einer gechlorten offenen Kette am Stickstoff: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{R} \cdot \text{Cl}$, oder zu einem offenen Dichlorid führt:



Man erhält demnach aus den Benzolverbindungen der sekundären cyclischen Basen entweder Imidchloride, die mit Wasser Benzoylderivate offener primärer gechlorter Amine und durch Verseifung diese Amine selbst liefern, oder man erhält offene Dichloride. Das Verfahren bildet also einen Weg zur Darstellung der sehr reaktionsfähigen, bisher aber schwer zugänglichen Aminohalogen- oder Dihalogenverbindungen mit offener Atomgruppierung. Die erhaltenen Körper sollen unter anderem zur Darstellung einer Reihe hydroaromatischer, als Riechstoff verwendbarer Substanzen, sowie von Körpern mit besonderer physiologischer Wirkung dienen. In der Patentschrift sind eine Reihe von

Einzelfällen, ausgehend vom Piperidin, Tetrahydrochinolin, 2-Methyldihydroindol, als Beispiele beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide. (Nr. 163 516. Kl. 12q. Vom 3./2. 1904 ab. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation in Berlin. Zusatz zum Patente 157 859 vom 15./12. 1903, s. diese Z. 18, 548 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 157 859 geschützten Verfahrens zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verdünnter wässriger Salpetersäure in der Wärme, darin bestehend, daß man die Nitrierung unter Zusatz von Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ausführt. —

Sofern sich das Lösungsmittel mit Salpetersäure nicht mischen läßt, muß während der Nitrierung kräftig durchgemischt werden. Das in der Wärme ausgeführte Verfahren liefert einheitliche Mononitroderivate in vorzüglicher Ausbeute, während bei der Nitrierung von Tolylsulfamiden bei niedriger Temperatur mittels Eisessig und rauchender Salpetersäure eine Mischung mehrerer isomerer Mononitroverbindungen und höher nitrierter Produkte erhalten wird. Die Ausgangsmaterialien und Nitroderivate sind bereits im Hauptpatent näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen. (Nr. 163 043. Kl. 12q. Vom 30./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen durch Erhitzen von Anilin oder anderen primären oder sekundären aromatischen Aminoverbindungen mit Glykolhalogenhydrinen, darin bestehend, daß man das Erhitzen bei Gegenwart von Wasser vornimmt. —

Die Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Wasser hat den Vorzug, daß die Ausbeuten wesentlich höher sind, und die Bildung von Dioxäthylanilin, Diphenyläthylendiamin und Diphenylpiperazin so gut wie vollständig vermieden wird, während sie bei Einwirkung ohne Wasser in erheblicher Menge eintritt. Auch hat das Verfahren den Vorzug, daß man die Glykolhalogenhydrine aus ihrer zunächst entstehenden wässrigen Lösung nicht zu isolieren braucht. Es werden zweckmäßig 2 Mol. Aminoverbindung auf 1 Mol. Glykolhalogenhydrin angewendet, auch kann man an Stelle des Überschusses Halogenwasserstoff bindende Mittel setzen. Bei Aminocarbonsäuren genügt, wenn ihre Salze angewendet werden, die Verwendung von 1 Mol. Beschrieben ist die Oxäthylierung von Anilin, Anthranilsäure, Monoäthylanilin, o-Toluidin. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin. (Nr. 163 515. Kl. 12q. Vom 9./6. 1903 ab. Dr. Eduard Lippmann in Wien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylglycinamylester durch Kochen mit konz. wässrigen Alkalilauge verseift und das gebildete Phenylglycinkali durch Säure zerlegt. —

Die Verseifung des Amylesters gelingt mittels wässriger Natronlauge (Abfallnatronlauge), während die bereits bekannte Verseifung des Äthylesters nur mit alkoholischem Alkali möglich und deshalb für technische Zwecke zu teuer ist. Gegenüber der Darstellung von Phenylglycin aus Monochloressigsäure und Anilin, die nur ungefähr ein Drittel der theoretischen Ausbeute ergibt, hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, eine Ausbeute von etwa 97% der Theorie zu liefern. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 1, 3-Dialkylpyrogalloläther. (Nr. 162 658. Kl. 12q. Vom 16./6. 1903 ab. Basler Chemische Fabrik in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 1, 3-Dialkylpyrogalloläther, darin bestehend, daß man die Trialkyläther der Gallussäure oder die Trialkyläther des Pyrogallols in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Ätzalkalien oder Erdalkalien unter Druck erhitzt. —

Bisher war nur der 1, 3-Dimethylpyrogalloläther in geringen Mengen aus dem Buchenholzteer darstellbar, obwohl er wegen seiner Überführbarkeit in Cörolignon, in Syringaaldehyd, in das korrespondierende Chinon und Hydrochinon, sowie als Komponente für Farbstoffe und für pharmazeutische Zwecke wichtig war. Daß nur eine Alkylgruppe abgespalten werden würde, war nicht vorauszusehen, wenn auch bei Dialkyläthern die Abspaltung nur einer Gruppe bekannt war. Man hätte vielmehr nach dem Verhalten beim Alkylieren annehmen können, daß umgekehrt auch bei der Spaltung sofort zwei Alkylgruppen austreten würden, und es war auch eher anzunehmen, daß der 2, 3-Dialkyläther entstehen würde, da z. B. bei der Spaltung eines Trialkylgallussäureesters mittels Salzsäure die zum Carboxyl in p-Stellung befindliche Methylgruppe austritt. Endlich war auch nicht anzunehmen, daß bei dem Trialkyläther der Gallussäure die Carboxylgruppe leichter zu entfernen sein würde, als die zwei letzten Alkylgruppen. Die Produkte sollen zur Herstellung von Riechstoffen, photographischen Entwicklern, Farbstoffen und Arzneistoffen verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten. (Nr. 164 295. Kl. 12o. Vom 6./8. 1903 ab. Farbwerkvorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man o-p-Diaminophenol und seine Derivate in neutraler oder saurer wässriger Lösung mit der berechneten Menge acidylirender Mittel behandelt. —

Die Derivate des o-Aminophenols sind als Ausgangsmaterialien für einfache echte Beizenazofarbstoffe wertvoll, während die p-Aminophenolderivate und die p-o-Diaminophenole von geringerem Wert sind. Die nach vorliegendem Verfahren mögliche Überführung der letzteren in o-Aminophenolderivate mit nur einer freien Aminogruppe in o-Stellung war nicht bekannt und auch nicht daraus zu entnehmen, daß sich 1,4-Naphtylendiaminsulfosäure und hydroxylfreie Diaminosäuren der Benzolreihe monoacetylieren lassen, da nicht feststand, daß die

Hydroxylgruppe denselben schützenden Einfluß auf die benachbarte Aminogruppe haben würde wie die Sulfogruppe. Ebenso wie den Acetylrest auch den Benzoyl- oder Phthalylrest usw. einführen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol. (Nr. 165 650. Kl. 12p. Vom 4./11. 1904 ab. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol, darin bestehend, daß man Äthenyl-o-aminophenol in schwefelsaurer Lösung nitrirt und das entstandene Nitroäthenyl-o-amidophenol aufspaltet. —

Das zunächst entstehende Nitroäthenyl-o-amidophenol wird durch Erwärmen mit Salzsäure gespalten. Das Produkt soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure. (Nr. 163 185. Kl. 12o. Vom 18./1. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 4 : 5$), darin bestehend, daß man p-Acetylamidophenol nacheinander mit sulfurierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt. —

Der Verlauf der Nitrirung der Acetylderivate war nicht vorauszusehen, denn wenn auch die Nitrirung der nicht acetylierten Säure bekannt war, so verläuft doch gewöhnlich bei acetylierten Produkten die Nitrirung anders. Auch war die Beständigkeit der Acetaminonitrosäure nicht ohne weiteres zu erwarten, da sich solche leicht schon beim Verdünnen des Nitriergemisches verseifen. Die Bedeutung des Verfahrens liegt darin, daß die Azoderivate der o-Aminophenolsulfosäure zwar wegen ihrer Chromierbarkeit wichtig sind, in Nuance und Egalisierungsvermögen jedoch nicht völlig befriedigen, weshalb durch Einführung der Acetamidogruppe eine Nuancenverschiebung nach Blau und eine Erhöhung des Egalisierungsvermögens herbeigeführt werden soll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure. (Nr. 163 186. Kl. 12o. Vom 24./5. 1903 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure

($\text{OH} : \text{COOH} : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$), darin bestehend, daß man p-Amidosalicylsäure nacheinander mit acetylierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt. —

Der Verlauf der Nitrirung war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da die Nitrogruppe sonst zu einer Acetaminogruppe in der Regel in o-Stellung tritt. Auch lag die Gefahr der Abspaltung der Carboxylgruppe und der Verseifung der Acetylgruppe vor. Das neue Produkt ist für die Azofarbentechnik sehr wertvoll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren. (Nr. 164 296. Kl. 12o. Vom 23./1. 1904 ab. Dr. E. Knoevenagel in Heidelberg. Zusatz zum Patente 156 560 vom 16./12. 1902; s. diese Z. 18, 387. [1905.]

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 156 560 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von aliphatischen Aldehyden cyclische Aldehyde mit den gleichmolekularen Mengen negativ substituierten Essigsäuren der Formel $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit Hilfe einer zur Neutralisation der Säuren unzureichenden Menge von Ammoniak oder primären und sekundären Aminen kondensiert. —

Das Verfahren verläuft ebenso wie die Kondensation der im Verfahren des Hauptpatents benutzten aliphatischen Aldehyde. Man kann die Kondensation beispielsweise mit Malonsäure, Cyanessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetessigsäure usw. bewirken. Die Produkte sollen teils pharmazeutischen Zwecken dienen, teils als Zwischenprodukte benutzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten. (Nr. 165 613. Kl. 12o. Vom 9./10. 1904. ab. Farberwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkoholische bzw. wässrig-alkoholische Lösung des Aldehyds in Gegenwart von suspendiertem Alkalisulfit erhitzt. —

Die Reaktion ist bereits in wässriger Lösung ausgeführt worden (Pat. 94 504), das Verfahren ist aber technisch unbrauchbar, da sich große Mengen diazotierbarer Nebenprodukte bilden. Die Entstehung der letzteren wird nach vorliegendem Verfahren vermieden, so daß die Nitroaldehydsulfosäure in fast quantitativer Ausbeute entsteht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure. (Nr. 163 238. Kl. 12o. Vom 1./12. 1903 ab. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering) in Berlin. Zusatz zum Patente 148 669 vom 18./12. 1901 s. diese Z. 17, 272 [1904].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 148 669 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Methylenhippursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol bzw. dessen höhere Fraktionen auf hippursäure Salze einwirken läßt. —

Die Verwendung des Chlormethylalkohols bzw. seiner höheren Fraktionen (Oxymethylenchloride) bietet den Vorteil, daß nicht wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes eine teilweise Verharzung eintritt. Die Ausgangsmaterialien werden zusammen erhitzt, der unverbrauchte Methylalkohol abdestilliert und die Methylenhippursäure mit Äther extrahiert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxydnaphthalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphthalinsulfosäure). (Nr. 164 665. Kl. 12q. Vom 25./3. 1904 ab. Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel (Schweiz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer

Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure (Nitrodiazooxyd-naphtalinsulfosäure), darin bestehend, daß man die gemäß dem Verfahren des französischen Patentes 349 989 erhaltliche 1-Diazo-2-oxynaphtalin-4-sulfosäure nitriert. —

Die sonst bei Diazoverbindungen nicht mögliche Nitrierung gelingt hier, da die vorliegenden Diazoverbindungen im Gegensatz zu allen anderen wahrscheinlich infolge anhydridartiger Zusammensetzung sehr wenig zersetzlich, z. B. noch bei Temperaturen von 80–100° beständig und auch in trockenem Zustande nicht explosiv sind. Der Nitrokörper ist wasserlöslicher als das nicht nitrierte Produkt und soll zur Herstellung nachchromierbarer Farbstoffe dienen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α,β -Dinaphtazins. (Nr. 165 226. Kl. 12p. Vom 10./11. 1904 ab. Farbwerkevorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α,β -Dinaphtazins, darin bestehend, daß man β -Naphtylamin mit Alkalien verschmilzt. —

Die Reaktion verläuft in glatter Weise, obwohl beim Erhitzen von β -Naphtylamin mit Nitrobenzol und Alkali keine Spur Naphtazin, sondern nur α,β -Naphtophenazin gebildet wird. Gegenüber der Einwirkung von Chlorkalklösung auf β -Naphtylamin (Pat. 78 748) ist das Verfahren einfacher und liefert außerdem ein von chlorhaltigen Derivaten gänzlich freies Produkt. Das α,β -Dinaphtazin ist wertvoll, weil es beim Nitrieren und Reduzieren Aminoverbindungen liefert, deren Diazoderivate zur Herstellung von Farbstoffen geeignet sind. Auch das aus dem Dinaphtazin durch Sulfonieren und Alkalischmelze erhaltliche Oxynaphtazin kann als Ausgangsmaterial für Farbstoffe dienen. *Karsten.*

Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthracen. (Nr. 164 508. Kl. 12o. Vom 8./12. 1904 ab. Dr. Viktor Vesely und Emil Votoček in Prag.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthracen, darin bestehend, daß man eine Lösung des Rohanthracens in einem mit konz. Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel mit konz. Schwefelsäure behandelt, hierauf die Schwefelsäure von der Lösung trennt und das Anthracen aus der Lösung abscheidet. —

Das Verfahren ermöglicht auch die Entfernung des Carbazols und seiner Homologen, die mit dem bisherigen Verfahren nicht oder nur schwierig und mit großen Kosten möglich war. Als Lösungsmittel für das Rohanthracen sind alle rohen und gereinigten Erdöl- und Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. geeignet. Die aus den mit Schwefelsäure behandelten Lösungen nach dem Auskristallisieren des Anthracens verbleibenden Mutterlaugen können zur Gewinnung von Phenanthren benutzt werden. Das Verfahren gestattet die Gewinnung eines fast farblosen, vollständig carbazolfreien Anthracens von 85–90% Reingehalt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren. (Nr. 164 292. Kl. 12o. Vom 8./1. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

Anthrachinon- α -sulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Nitroanthrachinone mit wässrigen Lösungen von Sulfiten erhitzt. —

Die vorliegende Reaktion war bisher in der Anthrachinonreihe noch nicht beobachtet. Sie unterscheidet sich wesentlich von der des Patents 78 772, nach dem aus Nitroanthrachinon mittels Bisulfits Nitroaminoanthrachinon erhalten wird. Beschrieben ist der Ersatz der Nitrogruppen im α -Nitroanthrachinon, im 1.8-Dinitroanthrachinon und 1.5-Dinitroanthrachinon mittels Natriumsulfits, Kaliumsulfits und Magnesiumsulfits.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten. (Nr. 165 728. Kl. 12p. Vom 18./8. 1903 ab. Dieselb.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Anthrachinonthioaryläther bzw. Derivate dieser Körper Ammoniak bzw. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt. —

Der Phenolrest der Anthrachinonaryläther (Patent 158 531¹) und der Thiophenolrest der analog konstituierten Thiophenoläther (Patent 116 951) wird gegen den Aminrest sowohl von primären aromatischen wie primären und sekundären aliphatischen Aminen ausgetauscht. Andere negative Substituenten im Anthrachinonkern können ebenfalls mit ersetzt werden, die Substitutionen können auch nacheinander erfolgen. Die erhaltenen Produkte sind zum Teil bereits bekannt, zum Teil aber auch neu und sollen sämtlich als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dienen. Die Durchführbarkeit des Verfahrens ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten sekundärer Alkylamidoanthrachinone. (Nr. 164 791. Kl. 12q. Vom 10./3. 1901 ab. Dies.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Halogenderivaten der Anthrachinonreihe bzw. deren Sulfosäuren, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patents 144 634 erhaltlichen sekundären Alkylamidoanthrachinone mit unbesetzter Parastellung zur Alkylamidogruppe oder deren Sulfosäuren mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. —

Das Halogenatom tritt in p-Stellung zur Alkylaminogruppe, während bei den nicht alkylierten Aminoanthrachinonen der Eintritt in o-Stellung erfolgt und bei Arylamidoanthrachinonen zuerst die Seitenkette substituiert wird. Die erhaltenen Derivate, von denen eine größere Anzahl beschrieben ist, sind als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung, beispielsweise durch Erhitzen mit aromatischen Aminen (Patent 107 730) oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Borsäure (Patente 110 768 und 110 769), wertvoll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren Sulfosäuren. (Nr. 164 727. Kl. 12p. Vom 1./9. 1903 ab. Dies. Zusatz

¹) Diese Z. 18, 1076 (1905).

zum Patente 154 353 vom 21./6. 1903¹⁾.; s. diese Z. 17, 1895. [1904.]

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 154 353 und 155 440 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren Sulfosäuren, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten hochprozentigen rauchenden Schwefelsäure hier schwächere rauchende oder monohydratische oder konz. wasserhaltige Schwefelsäure bei höheren Temperaturen, zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure, auf die betreffenden Aminoderivate einwirken läßt. —

Entsprechend der geringeren Konzentration der Säure empfiehlt es sich, höhere Temperaturen anzuwenden. Gleichzeitig tritt häufig Sulfonierung ein. Die Gegenwart von Borsäure verhindert eine zu weitgehende Oxydation. *Karsten.*

Darstellung von Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren. (Nr. 163 647. Kl. 22b. Vom 25./2. 1904 ab. Dies. Zusatz zum Patente 103 395 vom 11./8. 1897¹⁾).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazindisulfosäure, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patentes 103 395 die dort verwendeten Dinitrodioxyanthrachinone durch Dibromdinitroanthrarufin bzw. Dibromdinitrochrysazin ersetzt. —

Während im Verfahren des Hauptpatentes Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt werden, werden hier Bromatome ersetzt, was nicht vorauszusehen war. Intermediär tritt die Bildung wasserlöslicher labiler Zwischenprodukte ein, die durch längere Einwirkung von Alkalisulfit oder durch Erwärmen mit Alkali den Farbstoff liefern. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Neu-York. Die Erzeugung von Bessemerstahl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika war im Jahre 1905 ebenso wie in Roheisen die größte bisher verzeichnete. Sie wird von der American Iron and Steel Association auf 10 941 375 long tons angegeben, was eine Erhöhung um 39% gegen 1904 und um 19,5% gegen 1902 (bisher das Jahr mit der größten Erzeugung) bedeutet. Ein Drittel des Bessemerstahles wurde auf Schienen verarbeitet (3 188 675 tons bei einer Gesamterzeugung an Schienen von 3 372 257 tons). — Die Roheisenerzeugung belief sich nach derselben Angabe im Jahre 1905 auf 22 992 380 long tons, was eine Erhöhung um 39,4% gegen 1904 bedeutet. Die Gesamterzeugung von Deutschland und England zusammen blieb um 3 000 000 tons gegen die der Vereinigten Staaten zurück.

Boston. Prof. Wilhelm Ostwald, der inzwischen nach Deutschland zurückgekehrt ist, hielt hier vor kurzem noch eine Rede über die Entwicklung der Chemie in Frankreich, England, Deutschland und den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Er führte aus, daß die früheste Entwicklung der Chemie in Frankreich stattgefunden hätte. Infolge der Zentralisierungsmethoden Napoleons I. ist die Wissenschaft in Frankreich immer „imperialistisch“ gewesen. Immer gab es einen Hauptführer in Paris, der gewissermaßen der König in der Chemie war. Dies waren nacheinander Lavoisier, Fourcroy, Berthollet, Gay-Lussac, Dumas, Wurtz und Berthelot, der gegenwärtige Herrscher, nebst Moissan, dem schon bestimmten zukünftigen Könige. Das Ergebnis ist aber gewesen, daß der Fortschritt der Wissenschaft aufgehalten wurde. — In England dagegen hat immer der Individualismus ge-

herrscht: Boyle, Priestley, Cavendish, Davy, Faraday und andere waren gänzlich unabhängig und erhielten keine Unterstützung irgendwelcher Art von der Regierung. — In Deutschland, das sich zurzeit der Entwicklung der Chemie aus 36 verschiedenen, getrennten Ländern zusammensetzte, bestanden zahlreiche Mittelpunkte für die Wissenschaft und unabhängige Forscher. Deutschland stand zuerst hinter Frankreich und England weit zurück; Liebig brachte hierin einen Umschwung. Gegenwärtig werden fast drei Viertel der chemischen Forschungen der Welt in Deutschland ausgeführt, was Liebigs Methoden zuzuschreiben ist. — In Amerika ist die Entwicklung der Chemie abhängig gewesen von der Entwicklung in fremden Ländern. Heutzutage ist jedoch ein rasches Fortschreiten festzustellen, und alle Anzeichen lassen das Beste erhoffen; aber das Band zwischen der reinen und der angewandten Chemie ist nicht so innig, nicht so gut ausgebildet wie in Deutschland.

Tsingtau. Unter Leitung der seit kurzem in Tsingtau etablierten Firma v. Düring, Wibel & Co. hat sich ein finanzkräftiges Konsortium gebildet, das in Tsingtau eine moderne, große Zuckerraffinerie errichten wird. Die Verhandlungen zwischen der Firma und der Regierung sind bereits zu einem befriedigenden Abschluß gekommen; das erforderliche Kapital — es handelt sich um mehrere Mill. M — steht schon jetzt zur Verfügung. Mit der Errichtung der Anlage wird voraussichtlich schon in den ersten Monaten des neuen Jahres begonnen werden.

Wien. Die niederösterreichische Handels- und Gewerbekammer hat an das Unterrichtsministerium das Ersuchen gestellt, die notwendige Ausgestaltung der Wiener technischen Hochschule energisch in Angriff zu nehmen und hierbei eine den heutigen Verhältnissen entsprechende Reform des chemischen Studiums durch

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 155 440; s. diese Z. 18, 114. [1905].

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 152 013 diese 17, 1285.