

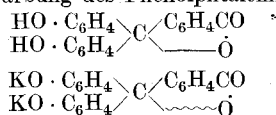
so wird sich dann auch die Richtigkeit der Indikatoretheorie mittergeben.

Ich war bemüht, im vorhergehenden auch die Gegner der Ostwaldschen Indikatorentheorie — selbstverständlich mit Ausnahme der sogen. Gefühlsgegner — zu Worte kommen zu lassen, und es zeigte sich hierbei, daß auch der Indikatoretheorie noch einiges im Wege steht und daß sie noch nicht allgemein anerkannt wird.

Dem von Richard Meyer und O. Spengler (1903) aus dem übereinstimmenden Verhalten des Hydrochinonphthaleins und Phenolphthaleins, trotz aller gegenteiliger Behauptungen gezogenen Schluß, daß letzteres in den gefärbten Alkalisalzen keine chinoide Gruppe enthält, wird auch von A. v. Baeyer, wie bereits oben bemerkt, beigestimmt.

Für die Erklärung der Färbung führt v. Baeyer (Berl. Berichte **38**, 573 [1905]) vom Standpunkt der Theorie der Carboniumisomerie folgendes an:

„Die esterartigen Verbindungen des Triphenylmethyls werden zu Salzen, wenn der negative Teil stärker gemacht wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß derselbe Effekt durch das stärker Positivwerden des positiven Teiles erzielt wird. Dies findet statt, wenn der Hydroxylwasserstoff des Phenolphthaleins durch Kalium ersetzt wird, indem die esterartige Laktongruppe in ein betaïnartiges inneres Salz übergeht“. Die so entstandene Carboniumvalenz ist nach A. v. Baeyer der Grund der Färbung des Phenolphthaleinkaliums:



Wir haben also auch nach A. v. Baeyer zu unterscheiden, das farblose, nicht ionisierbare Lakton und das gefärbte ionisierte Salz. Zur Unterscheidung dieser beiden Zustände bezeichnet v. Baeyer die ionisierbare Valenz durch einen Zickzackstrich und nennt sie Carboniumvalenz⁹³).

Die Aufklärung sämtlicher noch in Frage kom-

menden Momente bleibt wohl einer ausführlichen, insbesondere physikalisch-chemischen Studie vorbehalten. (Schluß folgt.)

Schlußwort in Sachen Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 15./1. 1907.)

Die Mitteilung der Herren D e n n s t e d t und H a ß l e r in Heft 3, S. 108, widerlegt bei irgend genauem Zusehen auch nicht einen einzigen der Punkte meines Aufsatzes in dieser Z. **19**, 1854 (1906). Sie vermengt aber in unzulässiger Weise die früheren und späteren Stadien dieser Angelegenheit, wodurch natürlich ein ganz falsches Bild herauskommt. So z. B. ziehen sie eine Stelle aus dem Berichte der Internationalen Analysenkommission heran, in der gesagt wird, daß die Ursache der ganz vereinzelter größeren Abweichungen unter den Resultaten der zwei Chemiker in verschiedenen Ländern „bisher nicht klar gestellt werden konnte“. Sie verschweigen aber, daß sich diese „ganz vereinzelter“ Abweichungen unter den Resultaten jener zwei Chemiker vor Bekanntwerden der letzten Arbeiten von H i n t z und W e b e r einerseits, von L u n g e und S t i e r l i n andererseits ergeben hatten, wobei das „basische Ferrisulfat“ vollständig auszuscheiden ist, wie ich immer und immer wieder nachgewiesen habe. Jene Stelle hat also heute gar keine Geltung mehr.

Es bleibt feststehend, daß nach der Gestalt, welche die unter dem Namen der L u n g e s c h e n bekannte Methode zur Schwefelbestimmung im Pyrit durch H i n t z und W e b e r erhalten hat, die größten Unterschiede zweier Bestimmungen von seiten geübter Chemiker nicht 0,2% überschreiten, also die Unsicherheit des Mittels nur $\pm 0,1\%$ beträgt. Ich glaube, daß diese Sache wirklich nunmehr in genügender Breite erörtert worden ist, und daß der aufmerksame Leser alle Materialien besitzt, um sich ein Urteil darüber zu verschaffen; also „Schluß“.

Vortrag von A. v. Baeyer, diese Z. S. 1287, wurde bereits hingewiesen. — Siehe ferner Julius Schmidt: Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes und Kohlenstoffes. Berlin 1904. S. 96, wie auch die Jahresberichte von E. Wedekind in dieser Zeitschrift und insbesondere die diesbezügliche Ansicht von Hantzsch, Berl. Berichte **39**, 2483 u. ff. (1906). Hinsichtlich des oben besprochenen Spezialfalles siehe Richard Meyer und O. Spengler, Berl. Berichte **38**, 1318 (1905), und A. G. Green und P. E. King, daselbst **39**, 2365 (1906).

Referate.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

W. Lang. Erzeugung organischer Verbindungen durch Oxydation. (U. S. Pat. Nr. 808 095. Vom 26./12. 1905.)

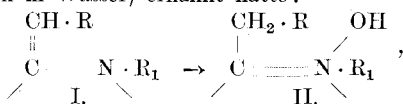
Bei dem Verfahren, welches hauptsächlich für die

Erzeugung von Aldehyden, Ketonen und Chinonen bestimmt ist, werden organische Verbindungen mittels Manganoxysalz (von der allgemeinen Formel Mn_2R_3) oxydiert, wobei die Salze zu Manganoxydulsalzen reduziert werden. Letztere werden durch Elektrolyse wieder oxydiert. Da, heißt es in der Patentschrift, Manganoxysalze an der Kathode

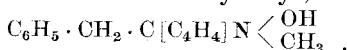
nicht reduziert werden, so läßt sich eine einfache Zelle ohne Diaphragma benutzen. Folgendes Beispiel wird beschrieben: Als Ausgangsmaterial dient Manganammoniumsulfat, das sich in Form von gelben, wasserfreien Kristallen aus einer heißen Säurelösung mit einem Überschuß von Ammoniumsulfat erhalten läßt: $\text{MnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich in $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + Wasser und MnSO_4 + Wasser. Der Erfinder mischt 47,5 kg Manganammoniumsulfat mit 45 kg Wasser und 75 kg 98%iger Schwefelsäure in einem mit Blei überzogenen und mit einem Rührwerk versehenen Gefäß bei ungefähr 50°. Während der Reaktion werden ungefähr 8 kg Wasser nach und nach zugesetzt. Nach 2–3 Stunden ist die Reaktion vollkommen, und die Lösung und das nicht gelöste Salz sind vollständig klar geworden. Die ölige Mischung wird mit Dampf destilliert und in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Die Mangansmischung wird wieder elektrolysiert. Aus der öligen Mischung werden ungefähr 0,6 kg Toluol wiedergewonnen und ungefähr 5,7 kg Benzaldehyd ausgebracht, „was mehr als 80% der theoretischen Menge“ ausmacht. Mit mehr verdünnter Säure würde neben dem Aldehyd Benzoesäure gebildet werden, während die Verwendung von konzentrierter Säure eine größere Menge Kondensationsprodukte liefern, jedoch die Reaktion beschleunigen würde. Ist die Schwefelsäure erheblich stärker als 70%, so findet keine elektrolytische Oxydation statt; ist sie zu sehr verdünnt, so werden gleichzeitig Pyrolusit und Permangansäure produziert. Ähnliche Resultate werden erzielt, wenn man an Stelle von Toluol seine höheren Homologe verwendet. Isoeugenol wird zu Vanillin oxydiert. Lassen sich die Oxydationsprodukte nicht mit überhitztem Dampf austreiben, so können sie mit einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel ausgeschüttelt werden. Das Verfahren läßt sich angeblich in großem Umfange für Verbindungen der aliphatischen Reihe verwenden. So wird z. B. Methylalkohol entweder zu Formaldehyd oder zu Ameisensäure oxydiert. D.

H. Decker. Über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. (Berl. Berichte 38, 2493 bis 2511. 22./7. [26./6.] 1905.)

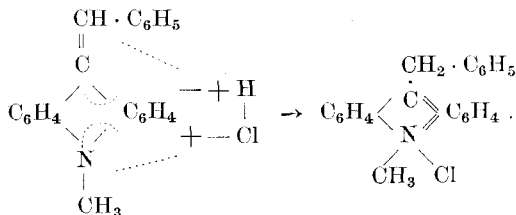
Nachdem Verf. in einer früheren Untersuchung den Übergang substituierter Benzylidendihydroisochinoline (I) in quartäre Ammoniumbasen (II) (beim Lösen in Wasser) erkannt hatte:



schien es, insbesondere im Hinblick auf die Konstitution der organischen Farbstoffe, von Interesse, die Reaktion auf Verbindungen der Pyridin-, Chinolin-, Akridin-, Xanthen- und Thioxanthenreihe auszudehnen. Dabei hat sich gezeigt, daß die erwartete Analogie besteht, und daß die Übergänge sich in der Regel leicht an den Farbenänderungen erkennen lassen. So ist z. B. das γ -Benzyliden-N-methyldihydropyridin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}[\text{C}_4\text{H}_4]\text{N} \cdot \text{CH}_3$, orange-rot, während das entsprechende durch Addition von H_2O entstehende Ammoniumhydroxyd,



farblos ist. Umgekehrt ist z. B. das Benzylidenxanthen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{O}$, gleich dem Benzylxanthenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{O}$, nur schwach gefärbt, während das Benzylxanthoniumchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{O} \cdot \text{Cl}$, intensiv gefärbt ist. Verf. erklärt alle diese Umwandlungen durch die Annahme von Partialvalenzen nach Thiele. So vollzieht sich z. B. der Übergang des Benzylidenmethylakridins in die Ammoniumsalze des N-Methylakridins unter der Einwirkung von Säuren nach dem Schema:



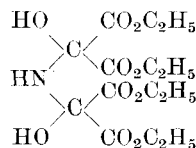
Bucherer.

M. Busch und Arthur Rinck. Über die Produkte der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen. (Berl. Berichte 38, 1761–72. 6./5. [20./4.] 1905. Erlangen.)

Verff. hatten schon früher gefunden, daß das Benzylidenanilin mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu reagieren vermag, und daß bei der Zerlegung der Additionsprodukte sekundäre Basen der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entstehen, die sich in bekannter Weise durch Mineralsäuren zu den entsprechenden Methanbasen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ umlagern lassen. Verff. haben diese Reaktion neuerdings an andern Sekundärbasen weiter verfolgt und gefunden, daß dieselbe in der Regel ziemlich glatt verläuft. Bei Phenylhydrazonen gestaltet sie sich jedoch weniger einfach, indem z. B. die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ nicht sehr beständig ist, sondern durch oxydative Spaltung in Acetophenon und Phenylhydrazin zerfällt. Durch gleichzeitige Reduktion bildet sich daneben auch Anilin. Bucherer.

R. S. Curtiss. Äthylloxymalonat und dessen Verhalten zu Ammoniak. (Transact. Amer. Chem. Society. 29./12. 1905. Neu-Orleans.)

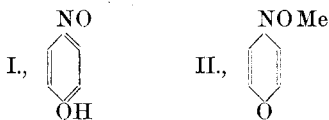
Äthylloxymalonat, dessen Herstellung in erheblicher Menge stets mit großen Kosten verbunden gewesen ist, läßt sich bequem, unter reicher Ausbeute (95%), durch die Einwirkung von Stickstoffanhydrid auf Äthylmalonat bei niedriger Temperatur erzeugen. Das Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Trockenes Ammoniakgas reagiert stark auf Äthylloxymalonat und Äthylidioxymalonat. Unter bestimmten genauen Verhältnissen produziert es einen weißen kristallinischen Stoff, Dioxyiminodimalonester:



Dieser Körper ist sehr unbeständig und dissoziiert in feuchter Luft zu Ammoniak und Äthylidioxymalonat. Die gleiche Veränderung tritt schneller ein, wenn er in Wasser eingetragen wird. D.

M. C. H. Sluiter. Nitrosophenol oder Chinonoxim. (Recueil trav. chim. Pays-Bas **25**, 8—11 (1906). [Juli 1905, Chem. Lab. von Prof. Hantzsch] Leipzig.)

Während M. Julius Schmidt¹⁾ vermutet, daß den freien Nitrosoverbindungen die Chinonoximformel, den Salzen die der Nitrosophenole zukommt, ist Verf. zur gegenteiligen Ansicht gelangt. Er also weist ersteren die Formel I. und letzteren die Formel II. zu:



Er verweist zunächst auf den Unterschied zwischen Synthesen mit ionisierenden und solchen mit anderen Mitteln hin, führt darauf Darstellungsmethoden an, die hierfür beweisend sind. Es mögen die zwei folgenden hier Erwähnung finden: a) Die Darstellung der Ester des Chinonoxims nach Bridge²⁾ durch Einwirkung von Jodalkyl auf ein in absolutem Äther suspendiertes Salz des Nitrosophenols, nach der Formel: $O : C_6H_4 : NOK + J.C_2H_5 = O : C_6H_4 : NOC_2H_5 + KJ$. b) Die Darstellung von Nitrosoanilin, eines Stoffes mit Eigenschaften einer wirklichen Nitrosoverbindung, nach Fischer³⁾ durch Erhitzen des Nitrosophenols mit Ammoniumsalzen, nach der Formel: $NO.C_6H_4.OH + NH_4Cl = NO.C_6H_4.NH_2 + H_2O + HCl$. — Weiter beweist Verf. experimentell, daß die freie Säure „farblose“ Kristalle bildet, die wasserfreien Salze, dagegen gefärbt sind. Das wasserfreie Kaliumsalz ist rot. Hydrate haben oft die Farbe der Ionen. Das Monohydrat erwähnten Kaliumsalzes ist nicht rot, sondern grün. — Durch Molekulargewichtsbestimmungen hat Verf. außerdem bewiesen, daß sich Nitrosophenol in einer gesättigten Benzollösung zu 50% im dimolekularen, in einer ätherischen Lösung dagegen stets im einfach molekularen Zustande befindet. *Fritzsche.*

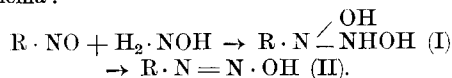
Friedrich J. Alway und Ross A. Gortner. Über zwei aromatische Nitrosoverbindungen. (Berl. Berichte **38**, 1899—1901. 20./5. [1./6.] 1905. Nebraska.)

Verff. hatten früher bereits aus m-Dinitrobenzol das m-Nitronitrosobenzol erhalten. Durch Abänderung der Reaktionsbedingungen, vor allem durch Kühlung des Reaktionsgemisches auf $< 0^\circ$, ist es den Verff. gelungen, bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol, aber auch von m-Nitronitrosobenzol, in Eisessig-Alkohollösung mittels Zn-Staub und nachträgliche Oxydation des Hydroxylaminokörpers mit $FeCl_3$ eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4N_2O_2$ und dem F. 146,5° zu erhalten, die wohl das gesuchte Dinitrosobenzol war. *Bucherer.*

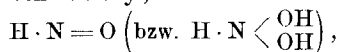
A. Hantzsch. Syndiazotate als primäre Produkte der Reaktion zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin. (Berl. Berichte **38**, 2056 bis 2062. 17./6. [19./5.] 1905. Leipzig.)

Bamberger hat gezeigt, daß bei der Kondensation von Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin Diazo-

verbindungen entstehen. Die dabei primär sich bildenden Produkte faßte er als Isodiazotate auf, die sich nachträglich zu den kupplungsfähigen Syndiazotaten umlagern. Verf. hat sich dieser Auffassung ursprünglich angeschlossen, gelangte jedoch auf Grund eigener Versuche (Thompson) zu dem Ergebnis, daß in neutraler wässrig-alkoholischer Lösung und ebenso in Gegenwart von überschüssiger Soda Syndiazohydrate bzw. Syndiazotate entstehen, die sich allerdings nicht direkt, sondern nur mittelbar durch Überführung in Azofarbstoffe nachweisen lassen. Bei Gegenwart von größeren Mengen freien Alkalis wird die Reaktion infolge von Zersetzungen der Nitrosokörper und der Syndiazotate gestört; andererseits sind jedoch auch die freien Syndiazotate nur wenig beständig. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Es entsteht hierbei demnach als Zwischenprodukt die nämliche Verbindung II, die nach Angeli (s. Ref. diese Z. **18**, 545 [1905]) sich bei der Einwirkung von Nitroxyl,



auf $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ bildet. Antidiazotate bilden sich entweder überhaupt nicht oder nur als sekundäre Produkte aus den Synverbindungen.

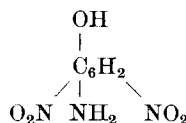
Bucherer.

1. K. A. Hofmann: Über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin. **2. O. Hinsberg:** Herrn K. A. Hofmann zur Erwiderung. (Berl. Berichte **38**, 1432 f. und 1901 f., 15./4. [3./4.] u. 20./5. [29./4.] 1905. Freiburg.)

Bei der Verschmelzung von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel bei 170—180° entstehen nach der Angabe von Hinsberg (s. das Ref. i. dieser Z. **19**, 435 [1906]) mindestens 4 Produkte: Diphenylamin, ein Dithioanilin vom F. 75—76° und 2 isomere Thioaniline vom F. 108 und 58°. Hofmann glaubt, den Körper vom F. 76—77°, dessen Acetylverbindung bei 182° schmilzt, schon früher erhalten zu haben, desgleichen auch ein Gemisch der beiden isomeren Thioaniline. Hinsberg vermag sich den Ausführungen von Hofmann nicht anzuschließen, sondern erklärt eine erneute Prüfung der Arbeiten für notwendig. *Bucherer.*

Frédéric Reverdin und Auguste Dresel. Über einige Dinitroderivate des p-Aminophenols. (Berl. Berichte **38**, 1593—99. 6./5. [1./4.] 1905. Genf.)

Verff. haben durch Nitrierung sowohl des Dibenzoyls als auch des Diacetyl-p-Aminophenols und nachfolgende Verseifung ein Dinitro-p-aminophenol vom F. 230—231° erhalten (s. d. Ref. i. d. Z. **19**, 437 [1906]), für dessen Konstitution sie nunmehr die Formel



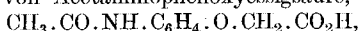
aufstellen. Damit stimmt überein das Verhalten gegen 2,4-Dinitrochlorbenzol, indem hierbei ein Diphenyläther- und kein Diphenylaminderivat entsteht; ferner aber auch der Umstand, daß sich

¹⁾ Vorträge von F. B. Ahrens, **8**, 35

²⁾ Liebigs Ann. **277**, 79 (1900).

³⁾ Liebigs Ann. **286**, 145 (1900); Berl. Berichte **20**, 2475 (1887).

durch Diazotierung in konz. H_2SO_4 und Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol das bereits bekannte 3,5-Dinitrophenol bildet. Bei analoger Behandlung lieferte die durch Nitrierung des Monoacetyl-p-aminophenols und darauf folgende Verseifung von D a b n e y dargestellte Isopikraminsäure das 2,6-Dinitrophenol. Die Isopikraminsäure kondensiert sich leicht mit Dinitrochlorbenzol; jedoch ist das erhaltene Produkt gänzlich verschieden von einer früher aus p-Acetoxy-o, p-dinitrodiphenylamin durch Nitrierung erhaltenen Tetranitroverbindung. Der von den Verf. versuchte Nachweis, daß in der von C u r t i s C. H o w a r d durch Nitrieren von Acetaminophenoxyessigsäure,



dargestellten Dinitroverbindung die Nitrogruppen sich in o-Stellung zum Stickstoff befinden, schlug fehl, da eine Verseifung der Dinitroaminophenoxyessigsäure, die sich übrigens mit Dinitrochlorbenzol nicht kondensieren läßt, auch durch die Einwirkung konz. H_2SO_4 nicht zu bewerkstelligen war.

Bucherer.

Otto Dimroth. Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aliphatische Amine. (Berl. Berichte **38**, 2328—2330. 8./7. [23./6.] 1905. Tübingen.)

Da bei der Einwirkung aromatischer Diazoniumsalze auf aliphatische Amine bisher nur Bisdiazamidokörper $\text{R} \cdot \text{N}(\text{N}_2 \cdot \text{R}_1)_2$ erhalten werden konnten, die einfachen Diazoamidoverbindungen $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{R}_1$, die Verf. kürzlich auf anderem Wege darstellte (s. Ref. diese Z. **19**, 436 [1906]), aber sehr zersetzlich sind, so schien es von Interesse zu prüfen, ob nicht doch bei der Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen intermediär als Zwischenprodukte diese einfachen Diazoamidoverbindungen nachweisbar sind. Verf. konnte tatsächlich ihre Entstehung dadurch nachweisen, daß er die als Triazene bezeichneten Reaktionsprodukte der obigen Formel $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{R}_1$ sofort nach ihrer Bildung ausätherte und somit weiteren Angriffen entzog. Vollkommen läßt sich allerdings auch hierbei die Entstehung der Bisdiazamidokörper nicht ausschließen. Beim Äthylphenyltriazene, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mußte die Trennung vom Nebenprodukt mittels der Ag oder Cu-Verbindung bewirkt werden.

Bucherer.

Carl Schwalbe. Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids. 2. John Cannell Cain. Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze. (Berl. Berichte **38**, 2196 bis 2199. 17./6. [2./6.] Darmstadt und 2511 bis 2517. 22./7. [29./6.] 1905. London.)

1. Verf. ist der Meinung, daß die vor 3 Jahren von John Cannell Cain und Frank Nicoll ermittelten Zersetzungsgeschwindigkeiten der Diazoniumsalze, die z. B. gestatten sollen, nach der Formel

$$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

(C ist die spezifische Zersetzungsgeschwindigkeit bei der Zersetzungstemperatur, t die Zeit, A die ursprüngliche Menge der Diazoverbindung, x der zersetzte Anteil) im voraus zu berechnen, wieviel Prozent der Diazolösung sich innerhalb der Zeit t zersetzt haben, für technische Diazolösungen

nicht anwendbar sei. Denn die Zersetzlichkeit derartiger Lösungen werde merklich beeinflusst vor allem durch die überschüssige HNO_2 , die als Katalysator wirke, besonders bei essigsäuren Lösungen, wie sie in der Technik zur Erzeugung von „Eisfarben“ zur Anwendung gelangen; haltbarer seien allerdings mineralisaure Lösungen. Von Bedeutung sei ferner aber auch der Salzgehalt und die Konzentration der Lösung. Ersterer Faktor wirke, besonders bei essigsäuren Lösungen günstig, letzterer dagegen ungünstig auf die Haltbarkeit. Aus einer vom Verf. mitgeteilten Tabelle geht mit großer Deutlichkeit hervor, daß, je nachdem ob freie HCl , freie HNO_2 , Na-Acetat oder andere Salze vorhanden sind, die Prozentzahlen für die Abnahme der p-Nitranilindiazolösung (während 24 Stunden und bei 19—20°) ganz erheblich schwanken, nämlich von 0,1—31,1%. Die Zahlenwerte wurden erhalten unter Ausschluß der Wirkungen des Lichts, welches gleichfalls die Zersetzung befördert.

2. Gegenüber den Ausführungen von Carl Schwalbe (s. oben unter 1.) bemerkt Cain, daß Nicoll und er mit technischen Diazolösungen, d. h. mit technischen Basen, in der Regel auch mit ca. 3 Mol. Mineralsäure und ebenso auch mit einem Überschuß von HNO_2 gearbeitet haben, ohne einen besonderen Einfluß der freien HNO_2 oder der Konzentration beobachten zu können. Die Bestimmung der noch vorhandenen Diazoverbindung bewirkten sie nicht durch Kupplung mit β -Naphthol, sondern nach H a n t z s c h durch Messung des freien Stickstoffs. Die aus der Gleichung

$$C = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$$

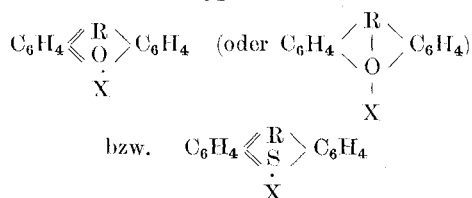
ermittelten Zahlen für C ergaben bei Benzoldiazoniumchlorid einen Durchschnittswert 0,0292, und zwar bei einer mit Na-Acetat eben bis zum Verschwinden der mineralisauren Reaktion versetzten Lösung; bei Überschuß von Acetat sinkt der Wert sogar auf 0,0176, allerdings infolge von Azofarbstoffbildung. Es wurden dann Versuche mit steigenden Mengen freier Mineralsäure gemacht, und selbst bei Anwendung von 100 Mol. HCl betrug der Wert nur 0,0302. Überschuß von H_2SO_4 übt bei höheren Konzentrationen allerdings einen stark verzögernden Einfluß auf die Zersetzung aus ($C = 0,0197$), was Verf. aber auf die Affinität der H_2SO_4 zum Wasser schiebt. Oxal- und Salpetersäure ergaben die gleichen Werte wie Salzsäure, nämlich 0,0307 bzw. 0,0295.

Bucherer.

A. Hantzsch. Über Oxonium- und Ammoniumsalze. (Berl. Berichte **38**, 2143—2154. 17./6. [22./5.] 1905. Leipzig.)

Verf. weist darauf hin, daß die Neigung, in den Ox- und Thiazinen vierwertigen O und S anzunehmen, dahin geführt hat, auch solche Farbstoffe auf den Typus der Ox- und Thiazoniumverbindungen zu beziehen, bei denen die Formulierung als Ammoniumderivate mehr in Betracht zu ziehen sei. Verf. versucht, die Berechtigung der letzteren Auffassung durch Leitfähigkeitsbestimmungen darzutun. Er zeigt, daß die Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs, wie z. B. das Dimethylpyronchlorhydrat und das saure Sulfat, in wässriger Lösung fast völlig hydrolysiert sind und daher die Leitfähigkeit der freien Salz- bzw.

Schwefelsäure besitzen. Auch die Oxonium- und Thioniumsalze vom Typus



sind zwar etwas beständiger, aber doch Basen von sehr geringer Stärke. Wesentlich anders verhält sich mit den Amidoderivaten der vorgenannten Verbindungen. Verf. zeigt dies an den Beispielen des *Lauthschen Violett*, des *Meldola-Blau* und des *Methylenblau*. Alle diese Farbstoffsalze sind, im Gegensatz zu den echten Oxoniumsalzen, nicht hydrolysierte Neutralsalze und entsprechen in dieser Beziehung dem NH_4Cl ; hinsichtlich der Leitfähigkeit stehen sie auf einer Stufe mit dem *p-Fuchsin*. Die aus den Salzen durch NaOH entstehenden Farbbasen verhalten sich wie Ammoniumbasen, indem sie entweder zu Pseudobasen sich isomerisieren (*Meldola-Blau*), oder sich zu Imidbasen anhydrieren (*Lauthsches Violett*), oder als starke Ammoniumbasen in weitgehend ionisiertem Zustande verharren (*Methylenblau*). Aus den gleichen Gründen kann sich Verf. auch der neueren Auffassung von den Carboniumsalzen (z. B. den *Fuchsinen*) nicht anschließen; sondern nach seiner Meinung sind diese Farbstoffe als Ammoniumsalze und die aus ihnen primär hervorgehenden Basen als Ammoniumbasen anzusehen.

Bucherer.

Arthur Weinschenk. Ein von der Indulinschmelze prinzipiell sich unterscheidende Beziehung zwischen aromatischer Azoverbindung und aromatischen Aminen. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 337 f. 15./7. 1905.)

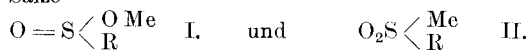
Verf. hat die Einwirkung von Azoverbindungen auf aromatische Amine in schwefelsaurer Lösung untersucht und gefunden, daß hierbei, im Gegensatz zur sogenannten Indulinschmelze, die auf die Erzeugung von Farbstoffen gerichtet ist, farblose, höher molekulare Basen entstehen. Näher beschrieben ist die Reaktion zwischen 1 Mol. Azobenzol und 1 Mol. *a*-Naphthylamin. Es entsteht hierbei einerseits in ziemlich reichlicher Menge Benzidin, andererseits ein farbloser Körper von noch unbekannter Konstitution. Verf. nimmt an, daß er den Komplex $\text{---NH---C}_{10}\text{H}_6\text{---NH}_2$ enthält, sich also von einem Naphthylendiamin ableitet. Er läßt sich acetylieren und diazotieren und liefert in letzterem Falle bei der Kombination mit 2 Mol. gleicher oder verschiedener Azokomponenten symmetrische und gemischte Disazofarbstoffe, die auf Baumwolle substantiv färben. Die Reaktion verläuft nicht in allen Fällen gleichwertig, so z. B. entstehen aus *o*-Azotoluol und *a*-Naphthylamin keine merklichen Mengen *o*-Tolidin.

Bucherer.

Walter Peters. Über das Verhalten aromatischer Sulfinsäuren gegen Merkurisalze. (Berl. Berichte 38, 2567—2571. 22./7. [12./7.] 1905. Leipzig.)

In der Absicht, durch Umsetzung von aromatischen

Sulfinsäuren mit Merkurisalzen zwei strukturisomere Salze



zu erhalten, ließ Verf. Toluolsulfinsäure mit HgCl_2 reagieren. In der Kälte bildet sich ein Salz der Formel (I); beim Erhitzen trat jedoch eine Zersetzung ein, wobei nach dem Schema: $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{H} + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ das Quecksilbertoluylchlorid entstand. In entsprechender Weise erhält man aus Benzolsulfinsäure das schon bekannte Quecksilberphenylchlorid. Merkuracetat und -nitrat werden durch Sulfinsäuren beim Erhitzen bis zum metallischen Hg reduziert.

Bucherer.

Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel. 1. Über Chinondimethylimin. VI. Mitteilung über chinonide Verbindungen. 2. Über die Oxydation des *o*-Phenylendiamins. (Berl. Berichte 38, 2244 bis 2251. 17./6. [23./5.] und 2348—2352. 8./7. [17./6.] 1905. München.)

1. Das bei gelinder Oxydation des *p*-Amidodimethylanilins entstehende rote Produkt wurde von *Bernthsen* und von *Nietzki* als Verbindung von der Formel $\text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ aufgefaßt. Im Gegensatz zu diesem Dimethylderivat ist das einfachste Diimin (und ebenso auch das Monimin) des *p*-Chinons ungefärbt (s. Ref. dieser Z. 18, 1788 [1905]). Verff. haben feststellen wollen, wie sich die isomeren symmetrischen Dimethylimine verhalten. Das Ausgangsmaterial, das symmetrische Dimethyl-*p*-phenylendiamin stellten sie dar aus Di-*p*-Toluolsulfon-*p*-phenylendiamin durch Methylierung mittels Dimethylsulfats in alkalisch gehaltener Lösung und nachfolgende Abspaltung der *p*-Toluolsulfonsäure. Die Oxydation wurde bewirkt durch Ag_2O in ätherischer oder besser durch PbO_2 in Benzollösung. Das Dimethylchinondiimin ist sehr unbeständig, in kristallisiertem Zustande farblos, in Lösung hellgelb, beim Schmelzen färbt es sich dunkelrot. Aus Äther fällt beim Einleiten von HCl -Gas ein sehr unbeständiges und sich, wie das asymmetrische Isomere, in Wasser mit intensiv roter Farbe lösendes Additionsprodukt. Über weitere Eigenschaften des Diimins siehe das Original. Das Chinonmonomethylmonimin aus Monomethyl-*p*-amidophenol ist noch unbeständiger und gleichfalls nur schwach gefärbt. Verff. nehmen an, daß sich die gefärbten Chinonimine in einem besonderen Zustande befinden, wie ihn *v. Baeyer* durch die Bindung $\text{---} \cdots \text{---}$ andeutet (s. Ref. dieser Z. 19, 440 [1905]).

2. Aus *o*-Phenylendiamin hatte *Griess* durch Oxydation mittels FeCl_3 den später als Diamidophenazin erkannten Körper der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$ erhalten. Verff. haben die Oxydation in ätherischer Lösung mit Ag_2O und PbO_2 ausgeführt und dabei ein sehr veränderliches, hellgelbes bis rotgelbes, aber selbst in starken Verdünnungen die Haut tief schwarz färbendes Produkt erzielt, das *o*-Chinondiimin gewesen sein dürfte. Beim Erhitzen der ätherischen Lösung oder beim Durchschütteln derselben mit Wasser oder verd. Salzsäure entstehen je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen zwei Produkte: das bekannte *o*-Diamidophenazin und das *o*, *o*-Diamidoazobenzol, die sich dadurch trennen lassen, daß man das Phenazin aus

seiner ätherischen Lösung mit Wasser ausschüttelt. Verff. schließen aus ihren Versuchen, daß sie zugunsten der Keton- und zu Ungunsten der Superoxydformel der Chinone sprechen. Aus molekularen Mengen AgNO_3 und o-Phenylendiamin bildet sich in wässriger Lösung ein schwer lösliches Additionsprodukt, das beim Erhitzen in das Nitrat des Diamidophenazins übergeht. Bucherer.

K. Lagodzinski. Über die Einwirkung von Eisessig-jodwasserstoffsäure auf Chinone. (Berl. Berichte 38, 2301—2304. 8./7. [13./6.] 1905. Warschau.)

Verf. hat bei Versuchen, den in Eisessig suspendierten Hystazarindimethyläther durch die Einwirkung von HJ zum Dioxyanthracen zu reduzieren, die Beobachtung gemacht, daß HJ sehr lebhaft auf den Äther einwirkt, und ebenso auf eine Reihe anderer Anthrachinonderivate, die dieser Reaktion unterworfen wurden. Phenanthrenchinon und Benzil scheinen sich dem genannten Reagens gegenüber ähnlich zu verhalten. In einzelnen Fällen, z. B. beim Phenanthrenchinon, wurde festgestellt, daß auch die Essigsäure an der Reaktion beteiligt ist. Die nähere Aufklärung der Vorgänge, bei denen zum Teil dieselben oder ähnliche Produkte entstehen, wie bei der von Liebermann und Mamlöck (s. Ref. S. 200) untersuchten Einwirkung von Benzoljodwasserstoff auf Anthrachinone, stellt Verf. in Aussicht.

Bucherer.

Hermann Kipper. Über die Verwendung von Phenyl-
äther bei der Friedel-Craftsschen Reaktion. (Berl.
Berichte 38, 2490—2493. 22./7. [7./7.] 1905.
Berlin.)

Verf. hat das Verhalten des von Ullmann und Sponagel aus Brombenzol und Phenolalkali mittels Cu dargestellten Diphenyläthers (s. Referat (3) auf Seite 198) gegen Säurechloride und Anhydride bei Gegenwart von $AlCl_3$ untersucht, in der Erwartung, daß hierbei beide Phenylkerne reagieren würden. Es zeigte sich aber, daß stets nur der eine der beiden Phenylkerne reagiert. Zur Anwendung gelangten Acetyl- und Benzoylchlorid, Bernstein- und Phthalsäureanhydrid. Die schwefelsauren Lösungen der erhaltenen Ketone und Keton-säuren sind intensiv gelb gefärbt, mit Ausnahme des Phthalsäurederivats, das eine schön rote Färbung aufweist.

Bucherer.

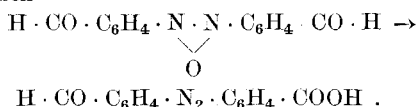
H. Hérisséy. Über die Bestimmung kleiner Mengen Benzaldehyd. (J. Pharm. Chim. (6) **23**, 60—65. 16./1. [10./1.] 1906. Vortrag. Paris.)

Bei der Untersuchung benzaldehydliefernder Glykoside verwendete der Verf. zur Bestimmung des Aldehyds dessen Phenylhydrazone, das sich durch Vermischung einer klaren wässerigen Aldehydlösung mit dem gleichen Volumen einer Lösung von 1 cem frisch destillierten Phenylhydrazins, 0,5 cem Eisessig zu 100 cem destilliertem Wasser bei etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen in kochendem Wasser leicht bildete. Nach 12 stündigem Stehen wird durch einen Goochtiiegel abfiltriert, der Niederschlag mit 20 cem kalten Wassers ausgewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Sein Gewicht, mit 0,5408 multipliziert, gibt die Menge Aldehyd an. Bei Glykosiden ist vorgängige Spaltung mit Emulsin und Abdestillation des Aldehyds erforderlich; beides führt leicht zu Verlusten. Immerhin wurden bei der Untersuchung von 0,2515 g Amygdalin statt

theoretischer 23,19% Aldehyd 22,50% gefunden; mit steigenden Mengen Amygdalin (bis 1,16 g) sank der gefundene Wert bis auf 21,09%. Durch diese Methode gelang es dem Verf., den Aldehydgehalt der Glykoside Sambunigrin und Prulaurasin zu 34,82 bzw. 35,45% (Theorie: 35,93%) zu bestimmen.

Friedrich J. Alway und Walter D. Bonner. Über die Umlagerung der Azoxybenzaldehyde. (Berl. Berichte **38**, 2518—2520. 22./7. [10./7.] 1905. Nebraska, V. St.)

Humann und Weil haben geglaubt, bei der Umlagerung von m- und p-Azoxylbenzaldehyd die entsprechenden Aldehydoazocarbonsäuren erhalten zu haben

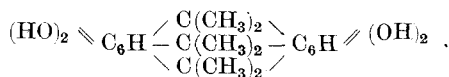


Verff. haben die wirklichen Aldehydoazocarbon-säuren aus m- und p-Nitrosobenzaldehyd + m- bzw. p-Amidobenzoesäure dargestellt und gefunden, daß dieselben wesentlich andere Eigenschaften besitzen als die von Humann und Weiler erhaltenen Verbindungen. Da letztere ausgeprägte Farbstoffe sind, was von Aldehydoazocarbon-säuren mangels einer auxochromen Gruppe nicht zu erwarten war, so vermuteten Verff. in ihnen Oxyazokörper, entstanden durch die bekannte Wanderung des O vom N in den Kern. Sie konnten diese Vermutung an dem Farbstoff aus m-Azoxybenzaldehyd bestätigen, da dieser Farbstoff ein Bisphenylhydrazon, Dioxim und Dianilid lieferte, also 2 Aldehydgruppen enthält. Die isomere Verbindung aus p-Azoxybenzaldehyd konnten Verff. bisher nicht in genügend reiner Form erhalten.

Bucherer.

Rudolf Fabinyi und Tibor Széký. Über die Kondensation von Brenzkatechin mit Ketonen. (Berl. Berichte 38, 2307—2312. 8./7. [13./6.] 1905. Kolozsvár.)

Während E k e l e y und Wells bei der Einwirkung von Aceton auf o-Phenylendiamin ein Kondensationsprodukt gewannen, in dem die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 Diamin zu 2 Aceton zusammengetreten sind (siehe das Referat Seite 202), erhielten Verff. für den aus Brenzkatechin und Aceton durch Erhitzen ihrer eissigsalzsauren Lösung auf 140° dargestellten Körper aus ihrer Analyse die Formel $C_{21}H_{24}O_4$, die Verff. auf das molekulare Verhältnis 2 Brenzkatechin zu 3 Aceton zurückführen. Der Körper enthält 4 Hydroxylgruppen, löst sich in Alkali mit dunkelgrüner Farbe, läßt sich acetylieren, benzoylelieren, bromieren und besitzt nach Ansicht der Verff. die Konstitution



Durch Oxydation mit Salpetersäure soll daraus das entsprechende dunkelrot gefärbte Di-o-Chinon entstehen. Aus Methyläthylketon bildet sich leicht das analoge Produkt; Diäthylketon hingegen reagiert wesentlich schlechter. *Bucherer.*

Br. Pawlewski. Über einige Derivate der Anthranilsäure. (Berl. Berichte **38**, 1683—85. 6./5. [15./4.]. 1905. Lemberg.)

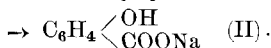
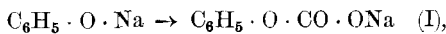
Verf. hat Anthranilsäure mit Benzolsulfochlorid (in

Xylol), Chloracetylchlorid (in Benzol), Piperonal, p-Nitro- und p-Amidobenzaldehyd (in Alkohol) kondensiert. Auffallend ist die intensive Färbung des Kondensationsproduktes mit p-Amidobenzaldehyd gegenüber der Farblosigkeit des entsprechenden Nitrokörpers.

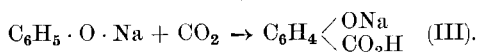
Bucherer.

S. Bz. Tijmstra. Über die Carboxylierung des Phenols mittels Kohlensäure. 1. Mitteilung: Salicylsäure. (Berl. Berichte 38, 1375—85, 15./4. [20./3.] 1905.)

Die Entstehung der Salicylsäure aus Phenolnatrium und CO_2 nach K o l b e wurde bisher erklärt nach dem Schema



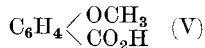
Verf. gelangt auf Grund seiner Versuche zu dem einfachen Reaktionsschema:



Nach seiner Ansicht gibt es also 2 isomere Mono-Na-Salze der Salicylsäure, II und III. III entsteht auch aus I durch längeres Erhitzen auf 110—120° im Autoklaven. II bleibt beim 2tägigen Erhitzen mit CH_3J auf 140—150°, falls man bei Ausschluß von Feuchtigkeit arbeitet, unverändert; III hingegen liefert unter gleichen Bedingungen den Ester



der jedoch, wie Verf. nachweist, erst sekundär aus

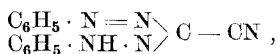


entstanden gedacht werden muß, denn es gelingt, den Äther V durch 24stündiges Erhitzen auf 140 bis 150° in Gegenwart einer Spur des Salzes III in den Ester IV umzulagern. In geringerem Maße umlagernd wirkt die Gegenwart von CH_3J , während der reine Äther V für sich erhitzt nur sehr langsam in IV übergeht. Durch Aceton wird III in II umgelagert, während in wässriger Lösung eine Isomerisierung auffallenderweise nicht stattfindet. II addiert kein NH_3 , wohl aber III. Messungen der Dissoziationsspannungen bei I, II und III ergaben folgendes: I bei 85°: > 760 mm, II bei 180° nach 2 Tagen: nur 534 mm, III nach einem Tage bei 180°: 760 mm.

Bucherer.

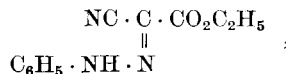
A. Hantzsch und K. J. Thompson. Über die Isomerie der sogenannten Benzolazocyanessigester. (Berl. Berichte 38, 2266—2276. 8./7. [9./6.] 1905. Leipzig.)

Weisbach glaubte, bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Cyanessigester in stark alkalischer Lösung außer den bekannten 2 Isomeren (α - und β -Benzolazocyanessigester) noch zwei weitere Isomere (γ und δ) gefunden zu haben, und hielt dieselben für stereoisomere (syn- und anti-) Azoverbindungen. Verf. weisen nach, daß außer den beiden bekannten α - und β -Formen keine weiteren Isomeren bestehen, und daß die von Weisbach gefundenen γ - und δ -Formen nur die durch Formazylecyanid,

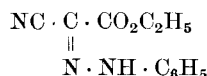


verunreinigten β - bzw. α -Modifikationen sind, also

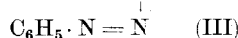
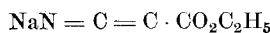
als Individuen nicht existieren. Der α -Form kommt die Konstitution I



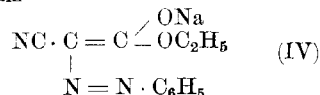
der β -Form die Konstitution II



zu. Beides sind also Hydrazone. Bei der Einwirkung von starkem Alkali, z. B. NaOH, geht I in das Salz



II in das Salz

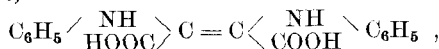


über; III und IV sind also Azoverbindungen von besonderem Typus. III wird erst durch stärkere Säuren, IV hingegen schon durch CO_2 zerlegt, woraus sich erklärt, daß aus alkalischen Lösungen von II (wobei alsbald Umlagerung zu I eintritt) durch CO_2 die reine β -Verbindung, hingegen durch stärkere Säuren eine Mischung von α - und β -Verbindung ausfällt. Über die interessanten Einzelheiten ist im Original nachzulesen.

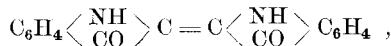
Bucherer.

A. Salmony und H. Simonis. Über einige Verbindungen der Dibrom- und Dichlormaleinsäure und ihre Überführung in Indigo. (Berl. Berichte 38, 2580—2601. 22./7. [10./7.] 1905. Berlin.)

Verff. haben die aus der leicht zugänglichen Mucobrom-(und chlor-)säure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhaltliche Dibrom-(und Chlor-)maleinsäure auf ihr Verhalten vor allem gegen Anilin untersucht, in der Erwartung, auf diesem Wege Indigo zu erhalten. Die Dianilidomaleinsäure,



sollte durch Ringschluß unter Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ unmittelbar in den Farbstoff,



übergehen. Aber schon die Kondensation des Anilins mit der Dihalogenmaleinsäure bereitete, selbst bei Anwendung von Anilinkalium oder von Naturkupfer (nach Ullmann), erhebliche Schwierigkeiten. Zwar wurde die Synthese durch Anwendung höherer Temperaturen und überschüssigen Anilins ermöglicht, doch blieben die Ausbeuten an Dianilidomaleinsäure sehr mangelhaft; dasselbe gilt auch bezüglich des Indigos. Als geeignetstes Mittel zur Herbeiführung des Ringschlusses erwies sich das Natriumamid. Die neue Synthese bietet zurzeit keinerlei Aussicht auf technische Verwirklichung.

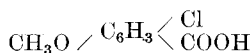
Bucherer.

1. Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasoff. Über Arylsalicylsäuren und deren Überführung in Xanthone. 2. Fritz Ullmann und Hermann Kipper. Über Methoxychlorbenzoesäure. 3. Fritz Ullmann und Paul Sponagel. Über die

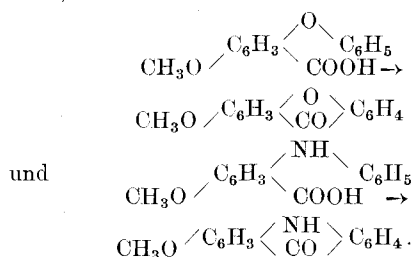
Phenylierung von Phenolen. 4. Fritz Ullmann und Marie Mourawiew-Winogradoff. Über Phenylchrysofluoren. (Berl. Berichte **38**, 2111 bis 2127. 17./6. [20./5.] und 2211—2219. 17./6. [6./6.] 1905. Berlin.)

1. Verff. haben die von Ullmann entdeckte Synthese der Arylsalicylsäuren aus o-Chlorbenzoesäure + Phenolen in Gegenwart von Alkali und unter Zusatz von Cu weiter bearbeitet und dabei vor allem festgestellt, daß die Kondensation zwischen den Komponenten nur dann glatt erfolgt, wenn beide in Form ihrer Alkalisalze verwendet werden. Als Cu wurde Naturkupfer benutzt. Die arylierten Salicylsäuren lassen sich in bekannter Weise mittels H_2SO_4 , oder nach ihrer Überführung in die Säurechloride, mittels $AlCl_3$ in Xanthone überführen. Größere Mengen von $AlCl_3$ spalten gleichzeitig etwa vorhandene Methoxylgruppen auf.

2. In gleicher Weise wie die o-Chlorbenzoesäure reagiert auch das m-Methoxylderivat derselben,



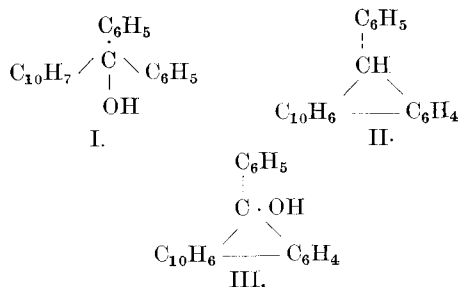
(das aus m-Kresol durch Chlorieren, Ätherifizieren und Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten werden kann), mit Phenolen und aromatischen Aminen. Kondensiert man die Säure hingegen mit Dimethylamin oder Piperidin, so entsteht Methoxysalicylsäure. Es findet also lediglich Ersatz des Cl durch die OH-Gruppe statt, in derselben Weise wie aus o-Chlorbenzoesäure unter analogen Bedingungen Salicylsäure entsteht. Verff. haben ferner aus den arylierten Methoxysalicylsäuren durch Ringschließung Methoxyxanthone und aus den entsprechenden Anthranilsäurederivaten die Methoxyakridone dargestellt, z. B.



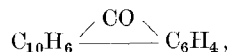
3. In gleicher Weise wie geringe Mengen von Cu die Kondensation der o-Chlorbenzoesäure und ihres Methoxylderivats mit Phenolen ganz erheblich befördern, so auch die Bildung von Phenoläthern aus Brombenzol, seinen Homologen und Substitutionsprodukten einerseits und den Alkaliverbindungen der Phenole (Kresole, Naphtole, Thymol) andererseits. Guajakol liefert in entsprechender Weise den o-Methoxyphenyläther; Salicylsäure geht in Phenylsalicylsäure, das Isomere des Salols, über; aus p-Dibrombenzol erhält man den Hydrochinondiphenyläther; aus symmetrischem Tribrombenzol den Phloroglucintriphenyläther usw.

4. Bei dem Versuch, Diphenyl- α -naphtylcarbinol mittels salzsauren Anilins in Aminotriphenyl-naphtylmethan überzuführen, erhielten Verff. einen N-freien Körper der Formel $C_{23}H_{16}$, der bei der Oxydation mit Na-Bichromat in eisessigsaurer Lösung in o-Benzoylbenzoesäure überging. Ihre Ver-

mutung, daß das Carbinol (I) unter Austritt von H_2O in den Kohlenwasserstoff II übergegangen sei,



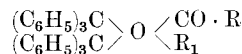
konnten Verff. bestätigen durch die Synthese von II aus dem Chrysofluorenon,



das nach Grignard Benzol addiert (III) und alsdann durch Zn-Staub in eisessigsaurer Lösung zu einem mit II identischen Kohlenwasserstoff reduziert werden kann. Aus Diphenyl- β -naphtylcarbinol entsteht das isomere Fluoren. Die Kondensation der α -Naphtylverbindung erfolgt auch ohne Gegenwart von Anilinchlorhydrat schon durch bloßes Erhitzen der essigsuren Lösung mit konz. HCl, H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Bucherer.

N. Gomberg und L. H. Cone. Über Triphenylmethyl. (Berl. Berichte **38**, 1333—44, 15./4. [21./2.] und 2447—58, 28./7. [25./5.] 1905. Ann. Arbor, Michigan).

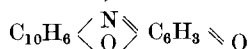
Verf. haben die früheren Versuche¹⁾ über die Additionsprodukte aus Triphenylmethyl und aliphatischen sowie aromatischen Estern fortgesetzt und dabei gefunden, daß sich fast durchgehends (mit Ausnahme des Äthyl- und Methylformiats, die überhaupt nicht zu reagieren scheinen) Produkte von der allgemeinen Formel $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1$ Mol. Ester bilden. Verff. führen diese Erscheinung auf die Vierwertigkeit des Sauerstoffs zurück und stellen für die Additionsprodukte die Konstitutionsformel



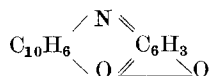
auf. Aber auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen Additionsprodukte der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1$ Mol. K. W. („assozierte Komplexe“?). Die gleiche Zusammensetzung wies der Körper aus Triphenylmethyl und Amylen auf. Sehr auffällig ist die Tatsache, daß auch in dem (mittels Nitriergemisches und Permanganat) gereinigten Petroläther eine Substanz enthalten ist, die beim Erhitzen mit Triphenylmethyl ein Additionsprodukt gibt. Ihre Zusammensetzung entspricht etwa den Formeln C_6H_{10} , C_6H_{12} , C_7H_{12} oder C_7H_{14} . Dieser Umstand ist bei der Darstellung des Triphenylmethyls zu berücksichtigen. Wie Verff. fanden, enthielt z. B. das zu den Leitfähigkeitsbestimmungen (s. Ref. d. Z. **18**, 383, [1905]) verwendete Triphenylmethyl ein derartiges Additionsprodukt, was naturgemäß Korrekturen der erhaltenen Werte erforderlich macht. Bucherer.

¹⁾ S. Ref. dieser Z. **18**, 383 (1905).

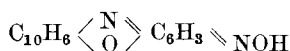
sation von Nitrosophenol mit β -Naphthol ein Naphthophenoxazon erhalten, dem sie die Konstitution



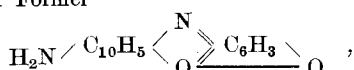
zuschrieben. Da aber nach K e h r m a n n diesem Produkt die Formel



zukommen müßte, so sollte dasselbe bei der Kondensation mit Hydroxylamin nicht imstande sein, ein Oxim von der Konstitution



zu liefern, wie es F i s c h e r und H e p p dargestellt zu haben glaubten. In der Tat erwies sich das vermeintliche Oxim bei einer Nachprüfung durch die Verff. als ein Amidonaphthophenoxazon von der Formel

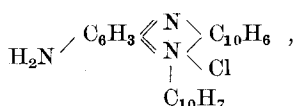


das identisch ist mit dem Kondensationsprodukt aus α -Naphthylamin und Nitrosoresorcin. Verff. führten auch letztere Reaktion aus, und zwar geht dieselbe schon bei Zimmertemperatur vor sich. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß die K e h r m a n n'sche Theorie von der o-chinoiden Bindung und der Vierwertigkeit von O und S in den Ox- und Thoniumkörpern mit den Tatsachen und insbesondere mit den von H a n t z s c h ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen wohl vereinbar sei.

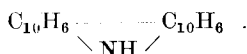
Bucherer.

W. Schaposchnikoff und F. Goleff. Über das *aa*-Dichlor- $\beta\beta$ -dinaphtylamin. (Z. Farb.- u. Textilind. 4, 281—283, 15./6. 1905. Kiev.)

Verff. haben bei der Einwirkung von Chinondichlorimid auf $\beta\beta$ -Dinaphtylamin neben einem Farbstoff, den sie als ein (β)-Naphthylamidophenonaphthazoniumchlorid,



ansetzen, eine farblose, kristallisierte Substanz erhalten, die sich als *aa*-Dichlor- $\beta\beta$ -dinaphtylamin erwies. Beim Erhitzen mit Kali auf höhere Temperatur kondensierte sich dieselbe zu Dinaphthocarbazol

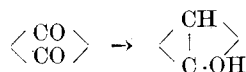


Bucherer.

1. C. Liebermann und L. Mamlock. a) Über die Jodjodwasserstoffverbindungen stickstofffreier Anthrachinonderivate. b) Über die Einwirkung von Brom auf die Anthranole. **2. C. Liebermann und S. Lindenbaum.** Über einige mesophenylierte Derivate des Anthracens. (Berl. Berichte 38, 1784—1805. 6./5. [25./4.] 1905. Berlin.)

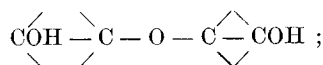
1. a) Liebermann hat die in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern entdeckten jodhaltigen Additionsprodukte, die bei der Einwirkung von HJ auf Anthrachinonderivate entstehen (s. Ref. diese Z. 18, 1570 [1905]), neuerdings näher untersucht und gefunden, daß je nach den Bedingungen Substanzen von wechselnder Zusammensetzung entstehen, in-

dem bei längerer Einwirkung des HJ außer der Addition eine Reduktion zum Anthranol

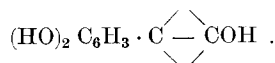


stattfindet. Verff. verwendeten zu ihren Versuchen eine ca. 20% HJ enthaltende Benzollösung. Die organische Grundlage der Jodverbindungen wurde ermittelt durch Behandlung derselben mit Alkohol und wässriger SO_2 -Lösung. Auch die Anthranole reagieren mit der benzolischen HJ-Lösung. Hierbei geht die Reaktion in geringem Umfange sogar bis zum Anthracendihydriir.

1. b) Verff. beabsichtigten festzustellen, ob auch aus Brom und Anthranolen den Jodverbindungen analoge Additionsprodukte entstehen. Es entstehen jedoch nur meso-Bromanthranole, in denen Br sehr beweglich und daher leicht austauschbar ist. Aus dem einfachsten meso-Bromanthranol bildete sich beim Kochen mit Methyl- und Propylalkohol lediglich Dioxidianthranol-äther

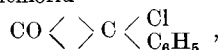


beim Behandeln mit Resorcin hingegen das Resorcyanthranol

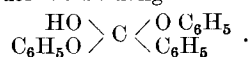


Dem einfachsten Anthranol analog verhält sich das α -Oxyanthranol.

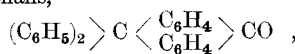
2. Verff. haben sich insbesondere mit dem Phenylanthronchlorid



beschäftigt. Das Cl ist sehr beweglich. So tritt die Kondensation mit Resorcin z. B. schon beim Kochen der Benzollösung ein. Bei Phenol (und o-Kresol) verläuft die Reaktion etwas anders, nämlich unter Entstehung der Verbindung



Im Diphenylanthron, einem Derivat des Tetraphenylmethans,



läßt sich die CO-Gruppe leicht zur CH_2 -Gruppe reduzieren. Läßt man auf das so entstehende Diphenylanthracendihydriir Brom einwirken und erhitzt man das entstehende Monobromderivat, dessen Brom gleichfalls sehr beweglich ist, zum Schmelzen, so entsteht als Kondensationsprodukt ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $\text{C}_{52}\text{H}_{36}$, wohl der höchst molekulare bisher bekannt gewordene aromatische Kohlenwasserstoff, den Verff. mit dem Namen Tetraphenylheptacyklen belegen.

Bucherer.

W. Scharwin. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natrium auf Phenanthrenchinon. (Berl. Berichte 38, 1270—72, 15./4. [7./3.] Moskau.)

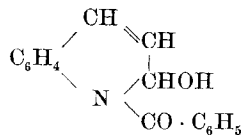
Veranlaßt durch die Veröffentlichung von R. Mayer und O. Spengler (s. diese Z. 19, 442 [1906]) teilt Verff. mit, daß er den nämlichen Körper von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$ aus Phenanthrenchinon durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegen-

wart von Acetat und Weiterbehandlung des zunächst entstehenden Hauptproduktes von der Formel $C_{33}H_{22}O_7$ (oder $C_{33}H_{20}O_7$) mit verdünnter Natronlauge erhalten hat neben einer Verbindung von der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ und dem F. 202° , die er für Hydrophenanthrenchinondiacetat hält, und einem dritten Körper, der in bronzeglänzenden Rhomboedern kristallisiert, und dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Bei der Kondensation mit Phenylhydrazin geht der ursprüngliche Körper von der Formel $C_{33}H_{22}O_7$ in ein neues Produkt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_3$ über. Verf. stellt weiteres experimentelles Material in Aussicht.

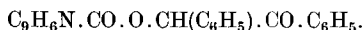
Bucherer.

Arnold Reißert. Über die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen. (Berl. Berichte **38**, 1603—14. 6./5. [31./3.] 1905. Marburg.)

Während Chinolin, im Gegensatz zu Pyridin, mit Benzoylchlorid in der Kälte nicht reagiert, beim Erhitzen auf höhere Temperatur aber in Dichinolyl übergeht, hat Verf. gefunden, daß der Reaktionsverlauf sich wesentlich anders gestaltet, wenn man die Einwirkung des Benzoylchlorids bei Gegenwart von stark verdünntem Alkali vor sich gehen läßt. Es entsteht hierbei ein Produkt, dem wahrscheinlich die Konstitution



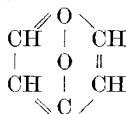
zukommt, da es durch Oxydation mit KMnO_4 in neutraler Lösung und in der Kälte sich in N-Benzoylanthranilsäure umwandelt; jedoch konnte das hypothetische Zwischenprodukt, das entsprechende N-Benzoylisocarbostyryl, nicht isoliert werden; dagegen fand sich neben der Benzoylanthranilsäure in geringer Menge Isatin vor. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von KCy. Hierbei entsteht das N-Benzoyl- α -cyandihydrochinolin, das sich durch konz. HCl in der Kälte unter Abspaltung von Benzaldehyd zu Chinaldinsäure verseifen läßt. Daneben entsteht das Chinaldinsäureamid und der Chinaldinsäurebenzoinester,



Bucherer.

Richard Willstätter und Rudolf Pummerer. Zur Kenntnis des Pyrons. (Berl. Berichte **38**, 1461 bis 1472. 15./4. [27./3.] 1905. München.)

Für das Pyron, die Muttersubstanz der Rhodamine, Fluoresceine usw. ist neuerdings von Collie die benzolartige Formel



aufgestellt worden. Verff. treten dieser Auffassung entgegen und zwar auf Grund ihrer Untersuchungen über das Verhalten des Pyrons gegenüber verschiedenen Reagenzien, wobei unzweifelhaft eine Aufspaltung des Pyronringes stattfindet. Hierbei entstehen Derivate des Bisoxymethylenacetons, $\text{HO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$ (I), welches isomer

ist mit dem Diformylaceton, $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$ (II). Dasselbe entsteht z. B. schon durch kurze Einwirkung von Alkalien auf Pyron in der Kälte; erfolgt die Aufspaltung in Gegenwart von Benzoylchlorid, so entsteht das Dibenzoylderivat. Durch Alkoholat entsteht der Monoalkyläther von I, der bei der Äthylierung teils in den Dialkyläther übergeht, zum Teil aber auch 3-Methylpyron bildet. Orthoameisenäther führt das Pyron unmittelbar in ein Hexaäthylacetal des Diformylacetons über: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Alle diese Reaktionen sowie das Verhalten des Pyrons gegen Reduktionsmittel und gegen Permananganat (beständig gegen erstere, unbeständig gegen das letztere sowohl in saurer als auch in sodaalkalischer Lösung) sprechen nach Ansicht der Verff. dafür, daß das Pyron sich von Benzol in seiner Widerstandsfähigkeit wesentlich unterscheidet und daher wohl auch anders konstituiert sein muß.

Bucherer.

St. v. Niementowski. Über die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure. (3. Mitteilung über Synthesen der Chinolinderivate.) (Berl. Berichte **38**, 2044—51. 17./6. [9./5.] 1905. Lwów.)

Bei 50stündigem Erhitzen molekularer Mengen von Anthranilsäure und Benzoylessigester auf 140 — 150° erhielt Verf. neben dem normalen Hauptprodukt, dem schon bekannten γ -Oxy- α -phenylchinolin- β -carbonsäureester vom F. 262° , einen zweiten Körper vom F. 308° und der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2 = 2\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (Formel obiger Chinolincarbonsäure)— H_2O und einen dritten bei etwa 262° schmelzenden, aber vom β -Carbonsäureester verschiedenen Körper, dessen Konstitution noch nicht erkannt ist. Wurde die Temperatur während 250 Stunden auf schließlich 180° gesteigert, so entstand Triphenylbenzol, das auch bei einer auf 220 bis 240° erhitzten Schmelze in einer Ausbeute bis zu 10% nachgewiesen werden konnte, neben einer weitem noch nicht näher untersuchten N-haltigen Substanz.

Bucherer.

Joh. Howitz und Wilhelm Schwenk. Über Derivate des o-Chinolinaldehyds. (Berl. Berichte **38**, 1280—89. 15./4. [14./3.] 1905. Freiburg.)

Beim Bromieren von o-Toluchinolin entsteht ein ω -Brom-o-Toluchinolin und ein ω , β -Dibrom-o-toluchinolin. Beide lassen sich zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren.

1. Der Aldehyd aus ω -Brom-o-toluchinolin verbindet sich nicht mit Jodmethyl (beim Erhitzen auf 100° entsteht nur das HJ-Salz), wohl aber mit Hydroxylamin, Anilin, Toluidin, Hydrazin, Semicarbazid und Dimethylanilin. Im letzteren Falle entsteht eine Leukobase, die durch Oxydation sich in den dem Bittermandelölgrün entsprechenden Farbstoff überführen ließ.

2. Aus dem ω , β -Dibrom-o-toluchinolin wurde durch Verseifen der entsprechende (β -Brom-o-chino-)Benzylalkohol, durch Oxydation mittels KMnO_4 in alkalischer Lösung die β -Brompyridin- α_1 , β_1 -dicarbonsäure erhalten und aus dieser durch Sublimieren die β_1 -Monocarbonsäure. Der β -Brom-o-chinolinaldehyd zeigt die normalen Aldehydreaktionen und läßt sich durch CrO_3 zur Carbonsäure oxydieren.

Bucherer.

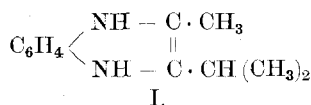
H. Decker. Über einige Ammoniumverbindungen. 19. Mitteilung. Nitrierung von quartären Cyklammoniumnitraten. (Berl. Berichte 38, 1274—80, 15./4. [13./3.] 1905. Genf.)

Verf. hatte aus früheren Untersuchungen geschlossen, daß bei der Nitrierung von Cyklammoniumnitraten, z. B. Chinolinmethyl- und -äthylnitrat, die Reaktion zu einem einheitlichen 5-Nitroprodukt führe. Infolge einer genaueren Kenntnis von den Eigenschaften des 8-Nitrochinolons hat Verf. sich veranlaßt gesehen, seine früheren Versuche nachzuprüfen. Um eine sichere Trennung der Nitroprodukte ausführen zu können, hat er das Reaktionsprodukt nicht durch Oxydation in Chinolone, sondern in Jodmethylate übergeführt (vgl. auch d. Ref. i. d. Z. 19, 433 [1906]). Da aber nun das Jodmethylat des 5-Nitrochinolins beim Erhitzen auf 150° beständig ist, während des 8-Derivat Jodmethyl abspaltet, so ließ sich auf diese Weise die Entstehung des letztgenannten Isomeren mit Sicherheit nachweisen. Auf Grund seiner weiteren Versuche am 3- und 6-Bromchinolin, 6- und 8-Toluchinolin sowie Papaverin ist Verf. zu der Ansicht gelangt, daß ganz allgemein die Nitrierung der quartären Ammoniumsalze derjenigen der tertiären analog verläuft.

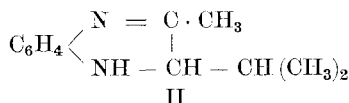
Bucherer.

John B. Ekeley und Robert J. Wells. Über eine neue Reihe von Dihydrochinoxalinen. (Berl. Berichte 38, 2259—2264. 8./7. [10./4.] 1905. Colorado, V. St.)

Verff. haben durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von o-Phenylendiamin in trockenem Aceton oder besser durch 2—3stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Mesityloxyd und o-Phenylendiamin in Benzollösung eine zweisäurige Base erhalten, der sie die Formel



zuschreiben, und von der sie außer einigen Salzen das Dinitroso- und das Dibenzoylderivat dargestellt haben. Gegen Reduktionsmittel ist sie sehr beständig, Oxydationsmittel führen sie in das entsprechende Chinoxalin über. Bei mehrtägigem Stehen mit H₂O₂ nimmt die Lösung eine dunkelrote Färbung an, und das mit Äther ausgezogene Öl löst sich in HCl mit roter Farbe, während das ursprüngliche Dihydrochinoxalin I sich in konz. HCl farblos auflöst. (Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung durch Jonisation gelb.) Verff. nehmen daher an, daß eine Umlagerung der Base I in die isomere Base II



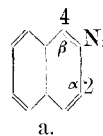
stattgefunden hat.

Bucherer.

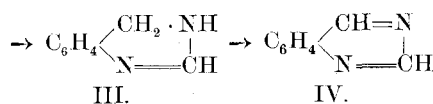
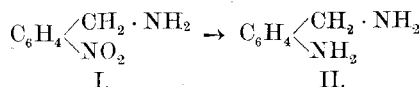
Gabriel und Massacii. Über die Darstellung von Chinazolin und dessen Derivaten durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Amidn. (Riedels Berichte 50. Auflage 9—16 [1906]. Berlin.)

Verff. geben einen Überblick über die Entstehungsweise und bisherige Darstellung der

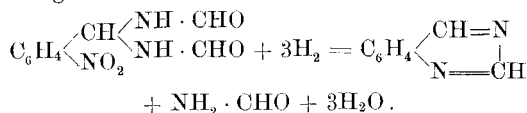
Chinazoline, Phenmiazine oder Benzopyrimidine vom Schema a)



In guter Ausbeute, jedoch auf ziemlich kostspielige und zeitraubende Weise gelang es einem der Verff., Chinazolin auf folgendem Wege zu gewinnen: Durch Reduktion von o-Nitrobenzylamin I. entsteht o-Amidobenzylamin II., dieses wurde mittels Ameisensäure in Dihydrochinazolin III. übergeführt, das durch nachträgliche Oxydation Chinazolin IV. lieferte:



Inzwischen ist es auf Anregung eines der Verff. im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma J. D. Riedel, A.-G., Berlin, gelungen, aus o-Nitrobenzylidendiamiden glatt und in kürzester Zeit Chinazolin herzustellen. Beim o-Nitrobenzylidendiformamid und o-Nitrobenzylidendiacetamid geschieht die Reduktion mittels Zinkstaubes in essigsaurer Lösung. — Unter Abspaltung einer Säureamidgruppe und Reduktion der Nitrogruppe tritt Ringschluß ein; so verläuft die Reaktion z. B. beim o-Nitrobenzylidendiformamid nach folgender Gleichung:



Fritzsche.

Hans Meyer. Über Chinaldinsäurechlorid. (Berl. Berichte 38, 2488—2490. 22./7. [1./7.] 1905. Prag.)

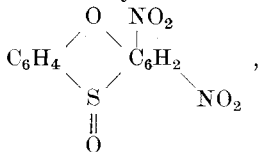
Das Chinaldinsäurechlorid hat durch die Farbstoffsynthese von Besthorn und Ibele (s. Ref. diese Z. 18, 191 [1905]) ein gewisses Interesse erlangt. Verf. hatte bei früheren Darstellungen des Säurechlorids aus der Carbonsäure mittels SOCl₂ den F. 175° gefunden, während die eben genannten Forscher den wesentlich niedrigeren F. 97—98° angeben, obwohl sie gleichfalls nach dem Meyerschen Verfahren gearbeitet haben. Verf. vermochte bei der Wiederholung seiner Versuche ein anderes Säurechlorid als das vom F. 175—177° nicht zu erhalten. Übrigens stimmt dieser auffallend hohe F. zu den Erfahrungen des Verf., wonach die Säurechloride der Pyridin- und Chinolinreihe bezüglich Löslichkeit und Schmelzpunkt ein abnormes Verhalten aufweisen.

Bucherer.

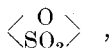
F. Mauthner. Zur Kenntnis der Phenoxthine. (Berl. Berichte 38, 1411—15, 15./4. [22./3.] 1905. Berlin.)

In analoger Weise wie o-Amidophenol, o-Amidothiophenol und Brenzcatechin so kondensiert sich auch das Thiobrenzcatechin—Na mit Pikryl-

chlorid leicht unter Abspaltung von NaCl und NaNO₂ und Ringbildung zu einem neuen Produkt, für das Verf. den Namen Dinitrophenoxthin vorschlägt. Bei der Oxydation mittels verdünnter HNO₃ bildet sich das Oxyd



das bei der Reduktion mit Sn + HCl das nämliche m-Diamin liefert, welches aus dem Dinitrophenoxthin durch direkte Reduktion entsteht. Energischere Oxydationsmittel, wie CrO₃ + Eisessig, erzeugen ein Dioxyd



das bei der Reduktion mit Sn + HCl aber nur an den Nitrogruppen reduziert wird und daher also in ein Diamidophenoxthindioxyd übergeht.

Bucherer.

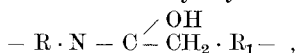
Heinrich Biltz. Über Diphenyloxytriazin und Diphenyldihydrooxytriazin. (Berl. Berichte 38, 1417—19. 15./4. [31./3.] 1905. Kiel.)

Wie Thiele gefunden hat, bildet sich bei der Kondensation von Semicarbazid mit Benzil neben dem Diphenyloxytriazin ein Nebenprodukt, das Benzildisemicarbazon. Verf. fand, daß man die Entstehung des letztern ausschließen kann, wenn man die Kondensation statt in alkoholischer in absolut essigsaurer Lösung vor sich gehen läßt. Bei der Reduktion des Diphenyloxytriazins mit Zn in alkoholisch-essigsaurer Lösung lagern sich nur 2 Atome H an, und es entsteht das Dihydroprodukt vom F. 275—276°: C₆H₅ · CH · NH · CO

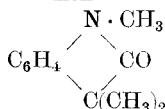


K. Brunner. Die Überführung von Indolinonen in Alkylenindoline. (Berl. Berichte 38, 1359—62, 15./4. [17./3.] 1905. Innsbruck.)

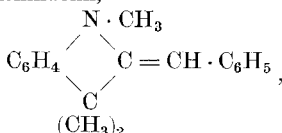
Nachdem schon H. Decker festgestellt hat, daß tertiäre Cyklaminone des Akridins, Chinolins und Isochinolins, —RN—CO—, mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion in Oxydihydrobasen,



bzw. in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen, —RN—C=CHR₁—, übergehen, hat Verf. diese Reaktion auf die Indolinone übertragen und z. B. aus dem Indolinon



mittels Benzylmagnesiumchlorid, C₆H₅ · CH₂ · Mg · Cl, das Benzylidenindolin,

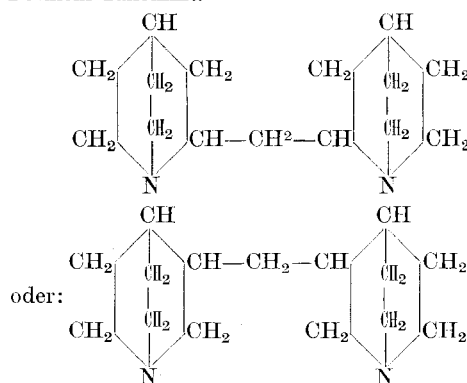


dargestellt, das der Fischer'schen Base, dem α-Methylenindolin, analog konstituiert ist. Durch Oxydation mittels KMnO₄ wurde das angewandte Indolinon regeneriert.

Bucherer.

Charles Moureu und Amand Valeur. Über die Konstitution des Sparteins. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 33—34, Nr. 23 [1905]. Dez. Paris.)

Sparteïn ist ein zweifach tertiäres Diamin von der Formel C₁₅H₂₆N₂. Durch Einwirkung von Methyljodid entstehen zwei stereoisomere Jodmethyle, deren 2 N-Atome symmetrische Stellungen im Mol. einnehmen, somit gleichwertig sind. Durch die Möglichkeit der Umwandlung der Hydrate des Methyl-, Dimethyl- und Trimethylsparteins in die zwei ungesättigten tertiären Basen, das Methyl- und das Dimethylsparteïn (C₁₅H₂₅N₂CH₃ bzw. C₁₅H₂₄N₂(CH₃)₂), wie schließlich des letzterwähnten Hydrates unter Abspaltung von Trimethylamin ins Hemi-sparteïn (C₁₅H₂₃N) beweisen Verf., daß der Stickstoff mit seinen drei Valenzen an der Bildung eines Doppelringes teilnimmt; wobei es sich nicht, wie man früher annahm, um Pyrrol- sondern Piperidinringe handelt. Verf. gelangen sonach zu folgender Sparteïnformel: C₇H₁₂N · CH₂ · C₇H₁₂N. Es erinnern nun die Jodmethyle des Sparteins hinsichtlich ihrer Stereoisomerie an die Äthylbenzyljodide des Koniins, in denen die Methylengruppe in o-Stellung zum Stickstoff steht, während sie sich in der erwähnten Sparteïnverbindung in m-Stellung zu befinden scheint. Sparteïn bildet nur ein einziges Monojodhydrat, C₁₅H₂₆N₂ · HJ, beweisend für die Äquivalenz der beiden N-Atome, und es hat sich als eine gesättigte Verbindung erwiesen, der nach Verf. Erwägungen eine der folgenden zwei Formeln zukommt:



Fritzsche.

Florian Ratz. Über Nikotin und dessen optisches Drehungsvermögen. I. Mitteilung. (Wiener Monatshefte 26, 1241—1252. November 1905 [13./7. 1905]. Graz.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen den Anfang zu einer größeren Arbeit des Verf. über Beiträge zur Theorie der Lösungen auf polarimetrischem und refraktometrischem Wege bilden. Verf. beschäftigt sich zuerst mit der Reindarstellung des Nikotins. Er verläßt alle bisher eingeschlagenen Wege und geht von zwei verschiedenen Präparaten, dem einer Präparatensammlung, gez. L, und einem als „purissimum“ von Merck bezogenen, gez. M, aus. Die eine Reinigungsmethode besteht in der fraktionierten Vakuumdestillation im H₂-Strome, die andere in der fraktionierten Kristallisation. Als Reinheitskriterien bevorzugt Verf. physikalische Daten. Er prüft jede Fraktion polarimetrisch mit dem Lippich'schen Halbschattenapparat, Ablesungsgrenze 0,005°,

Länge des Rohres 99,773 mm, Temperatur 20°. Die so erhaltenen Drehungskoeffizienten sind keine absoluten Werte; die genaueren Angaben sollen in der nächsten Abhandlung berücksichtigt werden. Die fraktionierte Vakuumdestillation des Präparates L ergab folgendes Resultat: Man gelangt zu anscheinend einheitlichen Produkten, deren Rotation sich bei weiterer Fraktionierung nicht mehr ändert: $[\alpha]_{D_{20}} = 163,19$ zu $163,18$. Weiteren Aufschluß über die Reinheit der drei letzten Destillate gab die fraktionierte Kristallisation. Erwähnte Destillate wurden ins Chlorzinkdoppelsalz (Nikotin $\cdot 2HCl \cdot ZnCl_2 + H_2O$) verwandelt und dreimal aus 60%igem Alkohol umkristallisiert. Aus genanntem Doppelsalz wurde die Base durch einen reichlichen Überschuß von KOH in Freiheit gesetzt, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. $[\alpha]_{D_{20}}$ des Ausgangsmaterials lautete ursprünglich $163,18$, nach diesem Reinigungsprozeß $169,02$; dasselbe bei dem eingangs erwähnten Präparate, gez. M, wiederholt: $[\alpha]_{D_{20}}$ des Ausgangsmaterials $166,31$ nach dem Reinigungsprozeß $169,54$. Nach Vereinigung der nach dem Reinigungsprozeß erhaltenen Fraktionen von L und M, der Umwandlung ins Doppelsalz und dreimaliger Kristallisation, wurde die Base in Freiheit gesetzt und im Vakuum destilliert. $[\alpha]_{D_{20}}$ von L + M blieb auf der früheren Höhe von ca. 169 , nämlich $169,10$ und $169,29$; die Dichten dieser Präparate liegen tiefer als die bisher gefundenen, nämlich bis $1,00924$ — $1,00925$. Nikotin dieser Reinheit ist bisher noch nie dargestellt worden. $Kp._{719,8} = 246,2^\circ$ ist nach Verf. der Siedepunkt reinsten Nikotins. Das Drehungsvermögen des reinen Nikotins ist um ca. 8° als dasjenige der von Landolt¹⁾ gereinigten und untersuchten Base. Über die Natur der den unreinen Präparaten beigemengten Stoffe, die nach Verf. eventuell in noch unbekannten, isomeren Basen oder racemisiertem Nikotin zu suchen sind, wird Verf. später berichten. *Fritzsche.*

M. A. W. K. de Jong. Die Einwirkung von Brom auf Kokain. (Recueil trav. chim. Pays-Bas **25**, 7 [1906]. Buitenzorg.)

Beim Vermischen zweier Lösungen von Brom und Kokain in Tetrachlorkohlenstoff, die gleichzeitig etwas Bromwasserstoffsäure enthalten, bildet sich ein orangefarbiges Öl, das, mit Wasser geschüttelt, langsam kristallisiert. Die entstandene Verbindung ist: $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr \cdot Br_2$; vom F. 85° . — Sie ist unbeständig. Beim Erhitzen mit Wasser löst sie sich langsam unter Bromabspaltung. Es bleibt Kokainbromhydrat zurück. Die oben erwähnte neue Verbindung bildet sich auch in wässriger Lösung; Zinnamylkokain und vielleicht auch die anderen Ecgoninderivate geben dieselbe Reaktion. *Fritzsche.*

J. D. Riedel. Zur Kenntnis der Quecksilbersalze der Cholsäure. (Riedels Berichte **50**, Aufl., 32—35 [1906]. Berlin.)

Die Rindergalle enthält unter anderem die Natriumsalze der Glykochol- und der Taurocholsäure, die beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Glykochol bzw. Taurin und Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, liefern. — Folgende 2 Quecksilbersalze der Cholsäure sollen therapeutisch Verwendung finden:

1. Das zum Patent angemeldete Oxydulsalz $C_{24}H_{39}O_5Hg$, ein gelblichweißes, in H_2O fast unlösliches Pulver, schwärzt sich durch NaOH und NH_3 , usw.

2. Das Oxydsalz, $(C_{24}H_{39}O_5)_2Hg$, ein gelblichweißes, nicht sehr schweres Pulver, in reinem Wasser fast unlöslich, in alkalischhaltigem leichter löslich. Das Oxydsalz soll den geschützten Namen „Mergal“ erhalten. Mergal ist besonders leicht in Kochsalzlösung löslich. NaOH färbt das Salz gelb, starke Säuren zersetzen es, usw.

Beide Salze geben die Pettenkofer'sche Gallensäurereaktion. Zur Bestimmung des Quecksilbers im Mergal wurden verschiedene Methoden, z. B. die von Volhard, Rupp usw. angewandt, ohne jedoch befriedigende Resultate zu erhalten. *Fritzsche.*

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Pikrotoxins. (Chem.-Ztg. **30**, 109—111. 7./2. 1906.)

Ein Gemenge von Pikrotoxin und Kaliumjodat färbt sich beim Zerreiben mit Salzsäure gelb unter Entwicklung von Jodgeruch. Beim Eindunsten eines mit Pikrotoxin zerriebenen Tropfens Eisenchloridlösung entstehen grüne Ränder, die sich in Schwefelsäure langsam auflösen; in der nach zwölf Stunden entstandenen, schwachgelblichen Flüssigkeit bilden sich beim Erwärmen schwärzliche Streifen. Beim Befeuchten eines eingetrockneten Gemisches aus Pikrotoxin, Kupferchlorür und Salzsäure mit Schwefelsäure entsteht rötlichschwarze und nach längerem Stehen hellblaue Färbung. Mit Ammoniummolybdat und Schwefelsäure entsteht Blaufärbung, die mit Ammoniumpersulfat in Gelb umschlägt. Werden einige Stäubchen α -Nitroso- β -Naphthol mit 1—2 Tropfen Schwefelsäure angerührt und in die ausgebreitete blaue Flüssigkeit einige Kriställchen Pikrotoxin gebracht, so färben sie sich schwarzbraun; mit Salpetersäure wird die Flüssigkeit gelb und beim Erwärmen schwarzbraun. Wird ein Tropfen Kobaltnitratlösung mit etwas Pikrotoxin verdunstet und der Rückstand mit Natronlauge versetzt, so nimmt die anfangs blaue Masse eine silbergraue Mischfarbe an, die mit Schwefelsäure in Fliederblau übergeht. Mit Merkurinitrat und Schwefelsäure färbt sich Pikrotoxin gelb. Mit Natriumvanadinat und Wasser färbt sich Pikrotoxin am Rande schwach gelb; im Trockenrückstand erzeugt Schwefelsäure eine ledergelbe Farbe, die nach einigen Minuten über Braun in Grün übergeht. Werden einige Pikrotoxinkriställchen auf den Verdunstungsrückstand des Gemisches von 1 Tropfen Eisenchlorid- und Rhodankaliumlösung gebracht, so färben sie sich schwarz; mit Natronlauge allmählich gelb. *C. Mai.*

J. D. Riedel. Über aktives und inaktives Skopolamin. (Riedels Berichte **50**, Aufl. 28—29. 1906. Berlin.)

Es wurde aus Skopolia japonica ein Skopolamin hydrobromicum dargestellt, dessen Reinheit sich durch den F. 193° , die optische Drehung von $[\alpha]_D = -25^\circ$ und das Golddoppelsalz zu erkennen gibt. Inaktives Skopolamin ließ sich in der Skopoliawurzel nicht nachweisen, es wurde vielmehr erst aus reinstem aktiven Skopolamin durch vorsichtiges Behandeln desselben mit alkoholischer Kahlauge in der Wärme erhalten. Aus dem so

¹⁾ Liebigs Ann. **189**, 317 [1905].)

bereiteten inaktiven Skopolamin wurde das bromwasserstoffsäure Salz dargestellt. Die Salze beider Stoffe sind bereits verschiedenen, ärztlichen Autoritäten zum Vergleiche ihrer therapeutischen Wirkung übersandt worden. *Fritzsche.*

J. D. Riedel. Zur Charakterisierung des sauren Physostigmin sulfates. (Riedels Berichte 50. Aufl., 29—30 [1906]. Berlin.)

Ein selten erwähntes Präparat ist das saure Physostigmin- oder Eserinbisulfat; es unterscheidet sich vom neutralen Salze des Deutschen Arzneibuchs durch seine abgeschwächte physiologische Wirkung und seine unangenehmen physikalischen Eigenschaften. Man erhält das Bisulfat durch tropfenweises Zufügen einer Lösung von Schwefelsäure D. 1,84 in einem Gemisch von Aceton und Äther zu einer ätherischen Lösung der Eserinbase unter heftigem Rühren. Es scheidet sich als lockeres, kristallinisches Pulver aus, dessen wässrige Lösung blaues Lackmuspapier rötet. Es besitzt elektrische Eigenschaften neben großer Hygroskopizität, wodurch das Arbeiten mit diesem Salze erschwert wird. Sein Schwefelsäuregehalt beträgt 26,20%, theoretisch 26,27%, wonach es die Formel $(C_{15}H_{21}N_3O_2)H_2SO_4$ besitzt. *Fritzsche.*

Verfahren zur Verflüssigung bzw. Flüssighaltung von Steinkohlenteerdestillaten. (Nr. 175 384. Kl. 30h. Gr. 2. Vom 30./12. 1902 ab. K n o l l & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verflüssigung bzw. Flüssighaltung gereinigter fast farbloser und haltbarer hochsiedender Steinkohlenteerdestillate, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen hochsiedende Destillate von Wachholderteer oder anderen Holzteerarten oder Destillate bituminöser Massen, wie Ichthyolöl, beimengt. —

Die hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers (220—350°) besitzen wertvolle dermatotherapeutische Eigenschaften, hatten aber den Nachteil, daß sie bei der Reinigung durch Ausscheidung von Naphtalin, Anthracen und dgl. leicht erstarrten. Diese Kristallisation wird durch den vorgeschlagenen Zusatz vermieden, der die Wirksamkeit des Präparates nicht herabmindert, da die Zusätze ähnliche Wirkungen haben wie der Steinkohlenteer selbst, während die gewöhnlichen Lösungsmittel verdünnend wirken und den Wert herabsetzen.

Karsten.

Verfahren zur Gewinnung eines in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen Produktes aus Birkenholzteer. (Nr. 171 379. Kl. 12r. Vom 15./1. 1904 ab. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. Zusatz zum Patente 163 446 vom 18./6. 1903; siehe diese Z. 19, 444 [1906].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 163 446 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des im Hauptpatent benutzten Buchenholztees Birkenholzteer verwendet wird und die bei der Behandlung mit Luft usw. entweichenden Dämpfe behufs Gewinnung ölig und wässriger Destillate kondensiert werden.

Die öligen und wässrigen Destillate bilden Schichten, die sich leicht trennen lassen, sie sind ebenso, wie die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltenen, zu medizinischen und technischen Zwecken als Riechstoffe, als Insekten-

schutzmittel usw. verwendbar, insbesondere der ölige Teil. Die Produkte unterscheiden sich von den nach Patent 63 318 des Holzteerölen mit ozonisierter Luft erhaltenen dadurch, daß nach vorstehendem Verfahren außer den Destillationsprodukten ein festes Pech erhalten wird, das in Alkali löslich ist, nach dem bekannten Verfahren dagegen Öle, die in Alkalien unlöslich sind. Auch ist die Verwendbarkeit der neuen Produkte vielseitiger. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von Pech aus Teer und schweren Teerölen. (Nr. 171 380. Kl. 12r. Vom 26./1. 1904 ab. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Zusatz zum Patente 163 446 vom 18./6. 1903, siehe diese Z. 19, 444 (1906)¹.)

Patentansprüche: 1. Weitere Ausbildung des durch das Patent 163 446 und das Zusatzpatent 171 379 (vgl. das vorstehende Referat) geschützten Verfahrens als Verfahren zur Gewinnung von Pech aus Teer unter gleichzeitiger Gewinnung von öligen und wässrigen Destillaten bei Temperaturen, welche unterhalb der bei der trockenen Destillation der betreffenden Rohmaterialien unter normalem Druck erforderlichen Arbeitstemperaturen liegen, dadurch gekennzeichnet, daß Teer (mit Ausnahme des gemäß Patent 163 446 benutzten Buchenholztees und des gemäß Patent 171 379 benutzten Birkenholztees) in der Wärme so lange mit einem kräftigen Strom von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt wird, bis der Rückstand die gewünschte Konsistenz besitzt, während die bei der Behandlung mit Luft usw. entweichenden Dämpfe behufs Gewinnung ölig und wässriger Destillate kondensiert werden.

2. Eine Abänderung des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von Teer schwere Teeröle verwendet werden. —

Die Ausdehnung des Verfahrens des Hauptpatentes und des ersten Zusatzes auf die Gewinnung von Pech aus Steinkohlenteer und Teerölen ist besonders wichtig, weil das bei den üblichen Methoden der Teerdestillation erhaltene Pech den Bedarf bei weitem nicht deckt, und die in großer Menge erhaltenen Teeröle schwer absetzbar sind. Gegenüber früher bereits vorgeschlagener Verfahren zur Herstellung von Pech aus solchen Teerölen ist das vorliegende Verfahren wesentlich einfacher und dadurch, daß keine chemischen Agenzien gebraucht werden, billiger. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen. (Nr. 174 068. Kl. 12o. Gr. 2. Vom 28./7. 1904 ab. Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt b. Staßfurt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen auf ein Gemisch von Schwefelchlorür und einer geeigneten Kontaksubstanz, wie z. B. Eisen oder Eisenverbindungen, einwirken läßt. —

Als Chlorüberträger ist bisher hauptsächlich nur Antimonpentachlorid benutzt worden, das aus dem Reaktionsgemisch nicht ohne Verluste wieder gewinnbar ist, so daß mit Rücksicht auf den hohen

¹) Früheres Zusatzpatent 171 379.

Preis die technische Verwertung nicht zugänglich ist. Das Gleiche gilt von dem ebenfalls vorgeschlagenen Gemisch von Äthylenchlorid und Aluminiumchlorid, das außerdem eine weitergehende Chlorierung bei höherer Temperatur nur im Autoklaven gestattet. Diese Übelstände werden durch Anwendung des Gemisches von Schwefelchlordiäthyl mit Eisen usw. vermieden, während Schwefelchlordiäthyl allein ohne Wirkung ist. Die Ausführung geschieht durch abwechselndes Einleiten von Acetylen und Chlor derart, daß diese nicht direkt aufeinander einwirken können. Bei Herstellung von Tetrachloräthan wird gekühlt, bei der von Hexachloräthan zum Sieden erhitzt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan. (Nr. 171 900. Kl. 12o. Gruppe 2. Vom 27./5. 1905 ab. Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen durch Behandeln von symmetrischem Tetrachloräthan mit alkalisch wirkenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man letztere in Form wässriger Lösungen bzw. Suspensionen anwendet. —

Bei der bekannten Ausführung der Reaktion mittels alkoholischen Kalis wird, abgesehen von der Notwendigkeit, den kostspieligen Alkohol zu benutzen, stets neben dem Trichloräthylen Dichlorvinyläther, $C_2HCl_2(OC_2H_5)$, gebildet, was einen Verlust sowie eine Verunreinigung des Trichloräthylens bedeutet. Dies wird bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl. (Nr. 175 209. Kl. 12o. Gr. 2. Vom 17./2. 1905 ab. Dr. Weinland und Dr. Karl Schmid in Tübingen.)

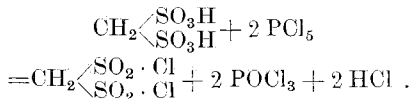
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl, darin bestehend, daß man auf Alkali- oder Erdalkalijodide in wässriger Lösung Dimethyl- oder Diäthylsulfat einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft glatt, und es werden reine Produkte erhalten, während man die Jodalkyle bisher nicht mit Hilfe der neutralen oder sauren Schwefelsäureester darstellen konnte, im Gegensatz zu den Chlor- und Bromalkylen, die man durch trockenes Erhitzen von Kaliumchlorid oder -bromid mit Dimethylsulfat oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol, d. h. also sauren Schwefelsäureestern, mehr oder weniger rein erhalten konnte. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid. (Nr. 171 935. Kl. 12o. Gruppe 23. Vom 22./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

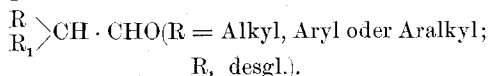
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid, darin bestehend, daß man freie Methionsäure mit den Chloriden des Phosphors behandelt. —

Während sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf methionsaures Kalium Chloromethylsulfosäurechlorid bildet, verläuft die vorliegende Reaktion nach folgender Gleichung:



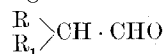
Nach Abdestillieren des Phosphoroxychlorids hinterbleibt das Methionsäurechlorid als eine dunkle Flüssigkeit, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden kann. Es bildet alsdann eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 135° bei 10 mm. Es soll als Zwischenprodukt zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und Farbstoffen benutzt werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel:



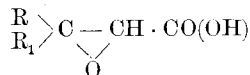
(Nr. 174 239. Kl. 12o. Vom 24./9. 1904 ab. George Darzens in Paris. Priorität vom 28./11. 1903 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel



($R = \text{Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; } R_1 \text{ desgl.}$), dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Ketonen mit Monochloressigestern und nachfolgende Verseifung erhältlichen disubstituierten Glycidsäuren für sich oder bei Gegenwart von Wasser auf höhere Temperatur erhitzt. —

Von den Aldehyden der angegebenen Formel sind bisher nur wenige bekannt, da es an einem allgemeinen Darstellungsverfahren fehlte. Die nach Patent 174 279 erhältlichen zweifach substituierten Glycidsäuren



spalten zwar nicht so leicht Kohlensäure ab wie die Phenylglycidsäure, gehen aber beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Wasser leicht in die Aldehyde über, die nicht nur als Ausgangsmaterialien für die Darstellung entsprechender Alkohole, Säuren, Ester und sonstiger Derivate, sondern auch selbst als Riechstoffe von Wert sind. *Karsten.*

Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen. (Nr. 170 533. Kl. 12o. Vom 22./9. 1903 ab. Dr. J. Becker in in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das verwendete Salz vollkommen neutralisiert und während des Prozesses die Entstehung von Ätzkalk verhindert, indem man in einem Strome von trockener Kohlensäure oder stark kohlensäurehaltiger Gase die Zersetzung des fettsauren Kalkes vornimmt. —

Bei der technischen Zersetzung von essigsaurem Kalk treten leicht höhere Temperaturen auf, bei denen Ätzkalk entsteht, der auf das Aceton zersetzend wirkt. Diese Ätzkalkbildung wird bei dem vorliegenden Verfahren durch die Kohlensäure vermieden, durch welche der Dissoziationsdruck erhöht wird, so daß keine Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk austreten kann. Bei früher vorgeschlagenen Verfahren, bei denen im Gasstrom gearbeitet wurde, wird keine Kohlensäure, sondern

es werden andere Gase verwendet, die die angegebene Wirkung nicht haben, und bei deren Verwendung daher nur eine geringere Ausbeute erhalten wird.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft. (Nr. 173 521. Kl. 12o. Gr. 12. Vom 12./6. 1904 ab. Gebr. Heyl & Co. G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung mit Luft unter Druck die Bleimasse in Essigsäure untergetaucht ist. —

Die Vorteile des Verfahrens sind einmal die Möglichkeit der Wiedergewinnung der mit dem Stickstoff abgehenden Essigsäuredämpfe, andererseits aber die außerordentlich schnelle Arbeitsweise, da man bis zu einer gewissen Grenze das Verfahren beliebig durch Anwendung höheren Luftdruckes beschleunigen kann.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsäuren Salzen. (Nr. 171 835. Kl. 12o. Gr. 11. Vom 25./3. 1905 ab. Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus & Dr. Heilmann in Güstrow i. M.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Salze der Milchsäure mit Alkoholen unter Zusatz einer Mineralsäure erwärmt werden in einem solchen Verhältnis, daß die zugesetzte Säure gerade die Base des milchsäuren Salzes neutralisiert.

2. Anwendung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens auf die Darstellung chemisch reiner Milchsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Anspruch 1 gewonnenen Milchsäureester durch Erhitzen mit Wasser zersetzt und den abgespaltenen Alkohol abtreibt. —

Bisher konnte chemisch reine Milchsäure nur aus technisch reiner Säure durch Destillation oder Extraktion erhalten oder aus durch Umkristallisieren gereinigtem milchsäuren Zink dargestellt werden. Die Darstellung aus den Estern war technisch nicht durchführbar, weil sich die Milchsäure nach den üblichen Methoden nicht esterifizieren läßt, vielmehr durch überschüssige Säure zersetzt wird. Bei vorliegendem Verfahren tritt dagegen glatte Esterifizierung ein. Gegenüber der direkten Darstellung der Ester aus Alkohol und Milchsäure wird eine bessere Ausbeute erhalten, weil gleichzeitig ein wasserentziehendes Salz gebildet wird, und außerdem die Milchsäure im Entstehungszustande auf den Alkohol einwirken kann. Die Spaltung des Esters ist zwar an sich bekannt, verläuft aber nur bei fortwährender Entfernung des abgespaltenen Alkohols glatt.

Karsten.

Verfahren zur Reinigung von Milchsäure. (Nr. 169 992. Kl. 12o. Vom 9./11. 1904 ab. Dr. F. Blumenthal und Dr. Michael Chaim in Berlin.)

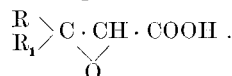
Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Milchsäure unter Verwendung eines als Vermittlungsglied dienenden kristallisierbaren Salzes, dadurch gekennzeichnet, daß man die rohe Milchsäure mit äquivalenten Mengen Anilin oder dessen Homologen mischt, diese Mischung abkühlt, die abgeschiedenen

Kristalle aus wenig Wasser umkristallisiert und mit Wasserdampf die Base abtreibt. —

150 T. technische 60%ige Milchsäure (1 Mol.) werden unter Umrühren mit 93 T. Anilin (1 Mol.) vermischt, bis keine Schlieren mehr zu sehen sind. Das Gemisch wird auf etwa -5° abgekühlt, wobei sich Anilinelaktat als Kristallbrei ausscheidet. Aus wenig Wasser umkristallisiert, wird das Salz vollständig rein in farblosen kleinen Nadeln vom F. 29° erhalten. Das Salz wird dann, ohne daß es gelöst wird, mit Wasserdampf behandelt, dabei bleibt die Milchsäure chemisch rein zurück. Sie wird im Vakuum auf 80% konzentriert.

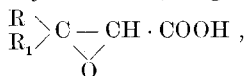
Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel:



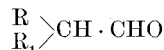
(Nr. 174 279. Kl. 12o. Gr. 11. Vom 24./9. 1904 ab. George Darzens in Paris. Priorität vom 28./11. 1903 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel

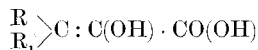


dadurch gekennzeichnet, daß man Ketone mit Estern der Halogenessigsäuren unter Benutzung alkalischer Agenzien kondensiert und die erhaltenen Ester verseift. —

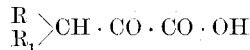
Die neuen bisher nicht bekannten disubstituierten Glycidsäuren sind wertvoll als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Aldehyde der Formel



(Patent 174 239). Als Ausgangsmaterialien können alle Verbindungen mit Ketoncharakter dienen, als Kondensationsmittel dient am besten Natriumalkoholat. Die tautomeren Formeln



und



kommen nicht in Betracht, weil die erhaltenen Säuren weder Brom addieren, noch mit Ketonreagentien reagieren. Gegenüber der bisher allein bekannten (monosubstituierten) Phenylglycidsäure sind die Produkte durch ihre Beständigkeit und die guten Ausbeuten bei ihrer Darstellung ausgezeichnet.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride. (Nr. 171 146. Kl. 12o. Vom 25./5. 1905 ab. Dr. Rudolf Sommer in Wien.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die entwässerten Salze der Säuren (zweckmäßig getrocknetes) Siliciumtetrafluorid einwirken läßt.

2. Bei der Ausführung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, die Verwendung der nach dem Abdestillieren der Anhydride verbleibenden Rückstände zur Darstellung von Siliciumfluorid. —

Die an sich nicht vorauszusehende Möglichkeit der Verwendung des Siliciumtetrafluorids bedeutet einen sehr erheblichen Fortschritt, weil dieser Körper leicht zu beschaffen ist, und die Rückstände stets wiederum zu Tetrafluorid verarbeitet werden können.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren. (Nr. 171 787. Kl. 12o. Gruppe 11. Vom 1./12. 1904 ab. Verein für chemische Industrie in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 161 882 vom 30./3. 1902¹⁾; s. diese Z. 18, 1794 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch die Patente 161 882, 163 103 und 167 304 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxychlorid oder mit einem Gemisch von Chlor und schwefliger Säure zu behandelnden Erdalkalisalze einbasischer organischer Säuren nicht mit Alkalisalzen organischer Säuren, sondern mit Alkalisalzen anorganischer Säuren vermischt. —

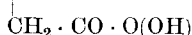
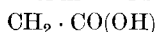
Das Verfahren des Hauptpatentes ermöglicht die Herstellung der Anhydride aus den Erdalkalisalzen und Sulfurylchlorid. Nach vorliegendem Verfahren wird der gleiche Effekt mit guter Ausbeute erreicht, wobei die Menge des Sulfurylchlorids nur aus der Menge des Erdalkalisalzes der organischen Säure zu berechnen ist. Die Gemische verhalten sich so, als wenn sie in wässriger Lösung vorhanden wären, so daß es nicht nötig ist, z. B. erst essigsauren Kalk mit schwefelsaurem Natrium umzusetzen, sondern das trockene Gemenge nahezu ebenso günstig wirkt, als wenn man ein Gemisch von essigsaurem Kalk anwendete.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren. (Nr. 170 727. Kl. 12o. Vom 19./4. 1904 ab. Frederick Stearns & Co. in Detroit [Mich., V. St. A.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Anhydride mit wässrigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd bis zur Bildung von Niederschlägen geschüttelt werden. —

Bisher ist nur eine Superoxydsäure aus Phtalsäureanhydrid durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Natronlauge erhalten und dann durch Schwefelsäure abgeschieden worden. Das vorliegende Verfahren dagegen verläuft direkt und gibt fast reine Produkte. Die Verbindungen besitzen starke fäulnishindernde und keimtötende Eigenschaften, und zwar mehr als Wasserstoffsuperoxydlösungen mit gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff; dabei sind die Produkte nicht giftig. Näher beschrieben ist die Bernsteinsuperoxydsäure. Diese wird in wässriger Lösung allmählich hydrolysiert, wobei sich Einfach-Überbernsteinsäure



bildet. Diese besitzt ebenfalls sehr starke keimtötende Eigenschaften. Bei langem Stehen zerfällt sie weiter in Bernsteinsäure und Wasserstoffsuperoxyd.

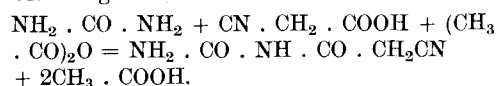
oxyd. Ferner ist die Glutarsuperoxydsäure beschrieben.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten. (Nr. 175 415. Kl. 12o. Gr. 17. Vom 18./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten, darin bestehend, daß man Cyanessigsäure mit Harnstoff oder dessen Alkyl- und Arylderivaten mit Hilfe von Säureanhydriden kondensiert. —

Die Reaktion verläuft beispielsweise nach der Gleichung



Dies ist überraschend, da sonst die Säureanhydride auf Harnstoff oder Alkylharnstoff acylierend einwirken, während sie im vorliegenden Verfahren nur als Kondensationsmittel dienen. Gegenüber der Verwendung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel verläuft das Verfahren glatter und mit besserer Ausbeute. Die Produkte dienen zur Darstellung von Purinbasen.

Karsten.

Verfahren zur Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. (Nr. 174 238. Kl. 12o. Gr. 27. Vom 4./7. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 158 609 vom 18./2. 1902; siehe diese Z. 18, 957 [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 158 609 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kohlenwasserstoffe hier deren Kernsubstitutionsprodukte mit Cerverbindungen in saurer Lösung behandelt, zum Zwecke, nicht substituierte Kohlenwasserstoffreste zu oxydieren. —

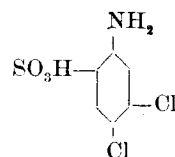
Die Möglichkeit der Oxydation von Kohlenwasserstoffresten im Kern substituierter Kohlenwasserstoffe war nicht vorauszusehen, da der Eintritt von Substituenten die Oxydation häufig erschwert.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung einer 3. 4-Bichloranilinsulfosäure. (Nr. 172 461. Kl. 12q. Gr. 6. Vom 28./7. 1904 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer 3. 4-Bichloranilinsulfosäure, darin bestehend, daß man 3. 4-Bichloranilin mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt. —

Es wird glatt eine Sulfosäure gebildet, die wahrscheinlich die Konstitution



besitzt, obwohl wegen der verschieden orientierenden Wirkung der beiden Chloratome die Bildung eines Gemisches von Isomeren zu erwarten gewesen wäre.

Karsten.

¹⁾ Frühere Zusatzpatente 163 103 und 167 304; s. diese Z. 19, 447 u. 1060 (1906).

Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten. (Nr. 172 569. Kl. 12q. Gruppe 3. Vom 30./7. 1905 ab. Dr. Max Bodenstein in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Azokörper in wässriger Salz- oder Schwefelsäure suspendiert, nach Zusatz von wenig Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium oder dgl. mit schwefliger Säure behandelt. —

Das Verfahren ermöglicht die Vermeidung der für technische Zwecke ungünstigen organischen Lösungsmittel bei der Reduktion von Azobenzol usw. zu den entsprechenden Benzidinverbindungen. Die Reduktion durch wässrige Jodwasserstoffsäure ist zwar an sich bekannt, wird aber erst durch vorliegendes Verfahren technisch durchführbar, da bei diesem eine sehr kleine Menge Jodwasserstoff genügt, die dauernd durch schweflige Säure regeneriert wird, ohne daß erhebliche Jodverluste eintreten. Das bisherige Verfahren war wegen des hohen Preises des Jodwasserstoffes technisch undurchführbar. Die geringe Jodmenge, die dem ausgeschiedenen Benzidinsulfat anhängt, kann durch Auswaschen und Ausfällung aus den Waschwässern zurückgewonnen werden. Außerdem ist die Ausbeute an Benzidin günstiger, als wenn fertiges Hydrazobenzol zur Umlagerung in starke Salzsäure eingetragen wird. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol. (Nr. 172 978. Kl. 12o. Gr. 16. Vom 22./10. 1903 ab. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol durch partielle Reduktion des durch energisches Nitrieren von p-Acetaminophenol erhältlichen o,o-Dinitro-p-acetaminophenols mit Hilfe von Schwefelalkalien. —

Die Stellung der Substituenten in der Dinitroverbindung ergibt sich daraus, daß sie durch Verseifung in Isopikraminsäure übergeht. Die Möglichkeit der partiellen Reduktion war nicht vorauszusehen, da man wegen der notwendigen Verwendung stark alkalischer verdünnter Lösungen hätte erwarten können, daß vor Durchführung der Reduktion die Acetylgruppe verseift werden würde. Tatsächlich werden aber über 80% der theoretischen Ausbeute erhalten. Das Produkt dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen. (Nr. 168 728. Kl. 12o. Vom 31./3. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 164 365 vom 22./3. 1904; s. diese Z. 19, 447 [1906].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 164 365 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Imidchloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen primärer Amine an Stelle von aromatischen Acylverbindungen sekundärer zyk-

lischer Basen die aromatischen Acylverbindungen sekundärer Amine, deren organische Radikale nicht aufeinander verbunden sind, mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt. —

Durch das Verfahren werden sekundäre Amine in die entsprechenden primären unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkylhaloiden umgewandelt, jedoch nur bei Verwendung von Acylverbindungen aromatischer Säurereste, während sich die Derivate aliphatischer Säuren gegenüber dem Phosphorpentachlorid ganz anders verhalten und Derivate von noch nicht aufgeklärter Konstitution ergeben. So wird aus Dimethylbenzamid einerseits Chlormethyl, andererseits Methylenbenzimidchlorid erhalten, das mit Wasser Monomethylbenzamid liefert: bei längerem Erhitzen erhält man Benzonitril. In ähnlicher Weise kann man vom Diäthylbenzamid vom Benzoylmethylanilin zum Benzanilid, vom Benzoylbenzylanilin zum Benzanilid (neben Benzylchlorid), vom Brombenzoyldimethylamin (aus p-Brombenzoylchlorid und Dimethylamin) zum p-Brombenzonitril (neben Chlormethyl), vom Dimethyl-a-naphtoesäureamid (aus a-Naphtoesäurechlorid und Dimethylamin) zum a-Naphtoesäure-nitril (neben Chlormethyl) gelangen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins. (Nr. 169 358. Kl. 12q. Vom 16./2. 1905 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

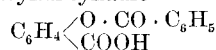
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins, darin bestehend, daß man das aus Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von Wasser erhaltene Reaktionsprodukt zunächst zur Überführung des Phenylglycins in dessen Anilid erhitzt, von der wässrigen Salzlösung abtrennt, mit Alkali verseift und die erhaltene Lösung des Phenylglycinsalzes eindampft. —

Bei der bisher üblichen Methode wurde das überschüssige Anilin abdestilliert, die alkalische Glycineinlösung von gleichzeitig gebildetem Anilid getrennt und das Phenylglycin mit Säure ausgefällt, wobei wegen der Wasserlöslichkeit des Glycins erhebliche Mengen zurückerblieben, die durch umständliche Nebenoperationen gewonnen werden mußten. Ein Eindampfen war nicht möglich, weil man dabei ein Gemisch von Phenylglycinalkali und Chloralkali erhielt, das für die Indigodarstellung schlecht brauchbar ist. Außerdem mußte das als Nebenprodukt gebildete Anilid gesondert aufgearbeitet werden. Alle diese Übelstände werden bei dem vorliegenden Verfahren vermieden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure. (Nr. 169 247. Kl. 12q. Vom 27./1. 1905 ab. F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel [Schweiz].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalicylsäure, darin bestehend, daß man Dinatriumsalicylat mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschuß von durch Benzin, Äther oder dgl. verdünntem Benzoylchlorid behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalicylsaurem Natrium die freie Säure zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet. —

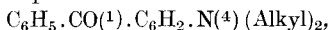
Man erhält nach vorliegendem Verfahren die wirkliche Benzoylsalicylsäure



als kristallisierten Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 132° schmilzt, während bisher die Benzoylierung nur in der Carboxylgruppe oder im Kern gelang, in der Hydroxylgruppe dagegen nur bei dem Natriumsalicylsäureäthylester, der aber dann bei der Verseifung nicht nur das Äthyl, sondern auch die Benzoylgruppe abspaltete. Die neue Säure soll als solche oder in Form von Salzen, Estern usw. zu therapeutischen Zwecken verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen. (Nr. 167 053. Kl. 12q. Vom 9./1. 1904 ab. Fa. E. Merck in Darmstadt.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man stickstoffhaltige Derivate der p-Dialkylaminobenzophenone der Zusammensetzung



insbesondere deren Oxime und Hydrazone, in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung mit den üblichen Reduktionsmitteln oder auf elektrolitischen Wege reduziert. —

Benzhydrylamin ist bereits durch Reduktion von Benzophenonoxim und Benzophenonphenylhydrazon gewonnen worden, jedoch war nicht zu erwarten, daß die vorliegende Reduktion ausführbar sein würde, weil die Beständigkeit der substituierten Derivate durch die Aminogruppe in p-Stellung herabgesetzt ist. Die bisher unzugänglichen Dialkylaminobenzhydrylamine, ihre Salze und Acylderivate bilden eine ganz neue Gruppe starker Anästhetika. Die Ausgangsmaterialien erhält man durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge in alkalisch-wässriger bzw. von Phenylhydrazin in essigsaurer alkoholischer Lösung auf die Ketone. Die Eigenschaften der einzelnen Derivate sind näher beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphtol.

(Nr. 167 458. Kl. 12q. Vom 18./8. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphtol, darin bestehend, daß man auf die wässerigen Lösungen von 1-Naphtolalkalisalzen unterchlorigsaure Salze in etwa molekularem Verhältnis einwirken läßt und das Reaktionsprodukt hierauf ansäuert. —

Die bisherigen Verfahren zur Darstellung von

Monochlor-1-naphtol waren nicht technisch verwendbar, während das Produkt des vorliegenden Verfahrens in guter Ausbeute entsteht und nahezu einheitlich ist, was nicht vorauszusehen war, da das Chlor an verschiedenen Stellen in das Molekül eintreten konnte. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphtol.

(Nr. 168 824. Kl. 12q. Vom 30./8. 1904 ab Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 167 458 vom 18./8. 1904; s. vorstehendes Ref.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphtol, darin bestehend, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes das α -Naphtol durch β -Naphtol ersetzt. —

Das 1-Chlor-2-naphtol wird in großer Reinheit erhalten. Gegenüber der Chlorierung des β -Naphtols in Eisessiglösung ist das Verfahren wesentlich einfacher. Seine Durchführbarkeit ließ sich nicht aus der Chlorierbarkeit des β -Oxyanthrachinons mittels Hypochlorit folgern, da sich Oxyanthrachinone und Naphtole meist verschieden verhalten. Auch die Darstellung des o-Chlorphenols mittels Hypochlorit ließ keine Schlüsse zu, da in der Naphtalinreihe die Neigung zur Bildung höherer Substitutionsprodukte besteht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der Monoalphenyl- α_1 -Naphtylamin- α_4 -sulfosäuren. (Nr. 170 630.

Kl. 12q. Vom 11./8. 1900 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

Patentsanspruch: Verfahren zur Darstellung der Monoalphenyl- α_1 -naphtylamin- α_4 -sulfosäuren, darin bestehend, daß man das Gemisch der α_1 -Naphtylamin- α_4 -sulfosäure mit einem aromatischen Amin in verdünnter wässriger Salzsäure löst und diese Lösung vorteilhaft unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Das Verfahren verläuft glatt, während bei den bisher üblichen Verfahren zur Darstellung alphenylierter Sulfosäuren aus Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren mittels aromatischer Amine und deren salzsaurer Salze auch bei Benutzung der verschiedenen vorgeschlagenen Zusätze die Ausbeuten mangelhaft waren, insbesondere auch bei der Darstellung von Phenyl- oder Toly- α_1 -naphtylamin- α_4 -sulfosäure nach Patent Nr. 70 349. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Baumwollverbrauch im Jahre 1905—1906.¹⁾

Nach den Erhebungen des internationalen Verbandes der Baumwollspinner- und Webervereinigungen über den Baumwollverbrauch vom 1./9. 1905 bis 31./8. 1906 betrug der Baumwollverbrauch in Großbritannien bei einer Spindelanzahl von 41 885 774 insgesamt 3 358 708 B., von denen 2 815 331 B. amerikanische, 51 313 B. ostindische,

316 598 B. ägyptische und 175 466 B. verschiedene Sorten Baumwolle waren. In Deutschland wurden bei einer Spindelanzahl von 8 864 618 insgesamt 1 622 004 B. verbraucht, wovon 1 094 025 B. auf amerikanische Baumwolle entfielen, 357 834 auf ostindische, 112 940 auf ägyptische und 57 205 auf diverse Sorten. Der Verbrauch Frankreichs stellte sich bei einer Spindelanzahl von 6 402 757 insgesamt auf 890 112 B., von denen 683 435 B. amerikanische, 113 248 B. ostindische, 67 252 B. ägyptische und 24 177 B. verschiedener Herkunft waren. Österreich verbrauchte bei einer Spindelanzahl von 3 377 259 im ganzen 644 364 B.,

¹⁾ Seide, 11, 710 (1906).