

Referate.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Arthur Michael. Über das Verteilungsprinzip. (Berl. Berichte **39**, 2138—2143 [1906].)

Das Verteilungsprinzip (vgl. J. prakt. Chem. **60**, 341 [1899]) gestattet, die Anzahl der sich bildenden Isomeren vorauszusagen und ihre quantitativen Entstehungsverhältnisse annähernd abzuschätzen. Während Additions- und Polymerisationsvorgänge sich leicht vom Standpunkt des Verteilungsprinzips verfolgen lassen, entstehen bei der Substitution und Abspaltung Schwierigkeiten durch das Auftreten zweier neuer Faktoren: Energie, die zur Trennung von Atomen in organischen Molekülen notwendig ist, und Affinitätsverhältnisse zwischen diesen Atomen und denen des angreifenden Reagenzes. Solche Reaktionen können jedoch bei Anwendung folgenden Satzes nach dem Verteilungsprinzip behandelt werden: „Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein Radikal veranlaßt eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrigen bleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten Wasserstoff besitzt. Handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die zum Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven Wasserstoff vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffs zu sämtlichen Atomen im Molekül.“ Zum Fortschritt der Theorie ist möglichst quantitative Ausarbeitung von einfachen organischen Reaktionen, sowie eine Vervollkommenung von Methoden, die darauf hinzielen, unerlässlich.

Schwalbe.

J. N. Pring und R. S. Hutton. Über die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen. (Transact. of the Chemical Society **89**, [1906].)

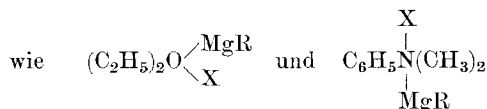
C. Thoma. Über Keton-Ammoniakverbindungen. (Ar. d. Pharmacie **244**, 641—664. 31./12., [17./11.] 1906. Giessen.)

Verf. unternimmt deshalb Untersuchungen über Keton-Ammoniakverbindungen, weil er der Annahme ist, daß die Alkaloide der Pyridin- und Chinolinreihe — wenn nicht alle, so doch zum Teil — im Pflanzenkörper gebildete und chemisch weiter veränderte Reaktionsprodukte zwischen Ammoniak oder Aminen, bzw. deren Salzen und Derivaten, und gewisser keton- oder aldehydartigen Stoffe sind. Nach einem allgemeinen Teile über die Darstellungsmethoden usw. der neuen Keton-Ammoniake, geht Verf. zur Beschreibung der Bildung des Acetophenonammoniaks, dessen Salzen, und der Bildung des Monazoacetophenonammoniaks über; letzteres liefert unter Methanabspaltung Triphenylpyridin. Hierauf beschreibt Verf. die Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-p-tolylketon; es bildet sich Methyl-p-tolylketonammoniak; unter Druckerhitzung von Methyl-p-tolylketon mit alkoholischem Ammoniak entsteht, unter Toluolverlust,

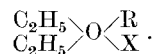
Methylditolylpyridin. Zum Schluß berichtet Verf. über Methylpropylketonammoniak. Fr.

J. Bishop Tingle und Ernest E. Gorsline. Der Einfluß der Lösungsmittel bei der Claisenkondensation; katalytische Wirkung des Äthers und tertiärer Basen auf diese Reaktion und bei der Bildung des Grignardreagenzes. (Am. Chem. J. **37**, 483—494 [1907].)

Bei der Claisenkondensation kann man durch Zusatz von Äther die Reaktion beschleunigen. Die Temperatur ist nicht Ursache, da in Ligroinlösung von gleichem Siedepunkt die Reaktion wesentlich langsamer verläuft. Auch Löslichkeitsunterschiede spielen keine Rolle; es ist gleichgültig für die Ausbeute, ob die Natriumverbindung sich aufgelöst hat, suspendiert ist oder eine Kruste über dem Natriumdraht bildet. Wie Äther wirken auch Chinolin und Pyridin beschleunigend, diese beiden letzteren scheinen Bildung der Ketonform zu begünstigen. Auch bei der Grignardreaktion bewirken Äther und tertiäre Basen Beschleunigung. Während Tschelinzeff die Bildung von Verbindungen



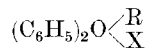
annimmt, sind die Autoren der Meinung, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft. Der Äther begünstigt die Dissoziation des Halogenalkyls in Alkylrest und Halogen, es bildet sich die Verbindung



Diese ist sehr unbeständig und liefert mit Magnesium



Die beschleunigende Wirkung des Jodes beruht in der primären Bildung von Jodmagnesium, Mg_2J_2 . 2 Mol. der Oxoniumverbindung



reagieren mit 1 Mol. Mg_2J_2 unter Abspaltung von Äther, Halogen und der Verbindung RMgJ .

Schwalbe.

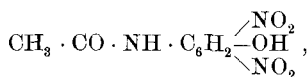
E. Wilhelm. Über die Gewinnung von Benzolprodukten. (Z. f. chem. Appar.-Kunde **2**, 1—10, 33—37. [1907]. Mit 12 Abbildungen.)

Das Benzol des Handels wird größtenteils aus den Kokereigasen mit Waschölen, die aus Anthracen- und Kresotöl gemischt sind, ausgewaschen. Die Hordenwäscher mit Tropfapparaten stellen sich im Betrieb billiger als die Kolonnenwäscher, da letztere ziemlichen Kraftaufwand zum Durchdrücken der Gase durch die Flüssigkeitssäulen erfordern. Das mit Benzol (etwa 2%) gesättigte Waschöl wird zum Kühlen heißer Teeröle benutzt und erfährt dabei eine Vorwärmung bis auf 80°. Das vorgewärmte Waschöl wird in Destillierkolonnen durch direkten Dampf von dem Benzolgehalt befreit. Das Waschöl wird dann möglichst tief bis auf 18—20° gekühlt, da mit der niederen Temperatur die Aufnahmefähigkeit für neue Benzolmengen beträcht-

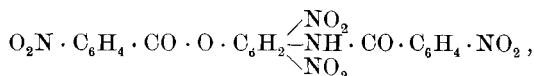
lich wächst. Das Waschöl bewegt sich längere Zeit im Kreislauf. Läßt seine Absorptionsfähigkeit nach, so läßt man es in die Teergrube abfließen und verwendet neues Öl aus der Teerdestillation zu Absorptionszwecken, da eine fraktionierte Destillation alten Waschöles unlohnend ist. Aus dem rohen Benzol läßt sich in kontinuierlich arbeitenden Destillationsanlagen, von denen im vorliegenden Aufsatz das G a s s e r-sche System in Wort und Bild beschrieben wird, zunächst 50er Rohbenzol und durch eine erneute Rektifikation 90er Handelsbenzol abscheiden. Der Destillationsanlage entfließen fortdauernd die Einzelfraktionen Reinbenzol, Toluol, Xylol, Solventnaphtha. Sie werden besonderen Reservoirs zugeführt und nunmehr einer Reinigung mit konz. Schwefelsäure, am besten in säurebeständigen Gußapparaten unterworfen. Die Reinigungssäure kann nach Aufarbeitung vermittelt eines besonderen Verfahrens noch in der Ammoniumsulfatanlage verwendet werden. Der Reinigung mit Säure folgt Reinigung mit Lauge und Wasser. *Schwalbe.*

Frédéric Reverdin und Ernest Delétra. 1. Über die Nitrierung des Mono- und Dibenzoyl-p-aminophenols. 2. Über den Methylester der Amino-p-dimethylaminobenzoesäure. (Bll. Soc. chim. Paris 35, 305—313. 5./4. 1906.)

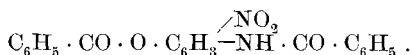
Zu 1. Durch Nitrierung des Acetyl-p-aminophenols mittels Salpeterschwefelsäure erhält man die Acetyl-isopikraminsäure,



Verff. haben das entsprechende Benzoylderivat auf sein Verhalten untersucht. Nitriert man dasselbe nur mit HNO_3 , spez. Gew. 1,5, so tritt schon bei Temperaturen von 30—35° Zersetzung ein, wendet man jedoch das Nitriergemisch an, so kann man bis zu 60° erhitzen, und man erhält die Benzoyl-isopikraminsäure, die eine auffallende Beständigkeit gegen Säuren (selbst beim Erhitzen) besitzt. Bei der Reduktion mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ dagegen entsteht unter gleichzeitiger Verseifung Triaminphenol. Aus Dibenzoyl-p-aminophenol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht mit starker HNO_3 , spez. Gew. 1,52, ein Tetranitrodibenzoyl-p-aminophenol



hingegen mit HNO_3 , spez. Gew. 1,48, in der Kälte nur das Mononitroprodukt



Verff. haben alsdann das Verhalten des Dibenzoylderivates bei der Nitrierung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und gefunden, daß konz. H_2SO_4 schon in der Kälte sehr rasch eine verseifende Wirkung ausübt, wobei das Monobenzoylderivat entsteht, das dann in normaler Weise der Einwirkung der HNO_3 unterliegt.

Zu 2. Mit dem Amidoderivat der Dimethyl-p-amidobenzoesäure haben sich Verff. beschäftigt in der Absicht, die Azofarbstoffe aus dieser Verbindung zu untersuchen. Dieselben besitzen jedoch keine besonders wertvollen oder bemerkenswerten

Eigenschaften. Zunächst wurde aus dem Ausgangsmaterial der Nitrodimethyl-p-aminobenzoesäuremethylester dargestellt, der sich leicht zum entsprechenden Aminoderivat reduzieren läßt, aus dem weiterhin das Acetyl- und das Dinitrophenylderivat gewonnen wurde. Durch Umkochen in Gegenwart von CuSO_4 erhielt man die zugehörige Hydroxylverbindung. Über die Stellung der Substituenten besteht noch Ungewißheit. *Bucherer.*

J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling. Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazom-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat. (J. prakt. Chem. 72, 511—535. Braunschweig.)

Verff. haben die Einwirkung gasförmiger SO_2 auf die Diazoverbindungen aus Anilin und m-Toluidin untersucht und sind dabei zu mehr oder minder schwer löslichen Sulfonsäuren gelangt, denen sie die Konstitution



zuschreiben. Dieselben sind in freiem Zustande blutrot gefärbt, bilden gut krystallisierende Salze,

lassen sich durch SnCl_2 spalten in das Amin RNH_2

und das p-Diamin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2$, wobei außerdem NH_3 und H_2SO_4 nachweisbar sind. Oxydationsmittel, z. B. HgO , entziehen zwei Atome H, wobei

die Verbindungen $\text{R} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \end{array} \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \end{array} \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ entstehen, die durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wieder zur ursprünglichen Azohydrazinsulfonsäure reduzierbar sind. Ammoniakalische Silberlösung wird gleichfalls reduziert. Die Produkte, die bei der Einwirkung von HNO_2 , Salicylaldehyd und anderen Aldehyden und Ketonen entstehen, sind noch zu wenig untersucht, um einen bestimmten Anhalt für ihre Konstitution zu gewähren. Auch die Abspaltung der Sulfongruppe aus der Azohydrazinsulfonsäure scheint nicht in glatter Weise zu erfolgen. *Bucherer.*

Carl Mettler. Über m-Halogenbenzaldehyde. (Berl. Berichte 38, 2809—2812. 30./9. [31./7.] München.)

Die m-Halogenbenzaldehyde lassen sich, wie schon früher von B a e y e r und W i r t h gefunden wurde, leicht und glatt zu Halogen-o-nitrobenzaldehyden nitrieren. Verff. hat ein neues Verfahren zur Herstellung der bisher nur schwer zugänglichen m-Halogenbenzaldehyde gefunden, das darin besteht, daß man m-Halogenbenzoesäuren elektrolytisch zu den m-Halogenbenzylalkoholen reduziert und die Alkohole wieder zu den Aldehyden oxydiert. Auf diese Weise wurden dargestellt der m-Chlor- und Brombenzaldehyd und aus diesen in guter Ausbeute die entsprechenden o-Nitroverbindungen, die sich leicht mit Aceton zu Milchsäureketonen kondensieren und weiterhin in Halogenindigo überführen ließen. *Bucherer.*

Maurice Prud'homme. Umwandlung der aromatischen Ketone in die entsprechenden Imide. (Veröff. ind. Ges. Mülh. 76, 213—215. Sitzg. v. 27./6. 1906.)

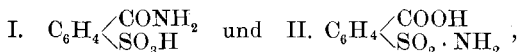
Verf. hat seine Untersuchungen über Darstellung von Ketonimiden fortgesetzt und gefunden, daß z. B. Alizarin oder das M i c h l e r'sche Keton durch Erhitzen mit Rhodan ammonium sich leicht in die entsprechenden Imide umwandeln lassen. Noch besser wirken die Ammoniumsalze organischer Säuren in

einer Mischung des Ketons mit Glycerin bei etwa 200°. Bei Anwendung des Alizarins kann sogar Ammoniumcarbonat benutzt werden, während Michler's Keton nur unvollkommen in Auramin übergeht. Verf. hat die Reaktion auch auf die Farbstoffe Alizarin gelb A u. C (Trioxyceto- bzw. Benzophenon) ausgedehnt und dabei gleichfalls eine Einwirkung feststellen können. *Bucherer.*

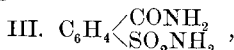
Hamilton Bradshaw. 1. Die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten bei o-, m- und p-Verbindungen. 2. o-Sulfaminobenzoesäure und verwandte Verbindungen. 3. Einige Abkömmlinge der Phenylglycin-o-sulfonsäure. (Americ. chem. J. 35, 326—346. April 1906.)

Zu 1. Verf. hat untersuchen wollen, wie sich die verschiedenen Isomeren der o-, m- und p-Reihe unter verschiedenen, sonst gleichen Bedingungen verhalten. Zunächst wurden geprüft die Oxy- und Amidobenzoesäuren, die Nitrophenole und -aniline und die Toluidine. Über die Versuchsanordnung und die Bestimmungsmethode des verbrauchten KMnO_4 macht Verf. nähere Angaben. Die Oxydationen wurden in neutraler, saurer und alkalischer Lösung ausgeführt. Besonders unter den letzt-erwähnten Versuchsbedingungen wurden ziemlich gleichmäßige Ergebnisse erzielt, die erkennen lassen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei den m-Verbindungen am größten, hingegen bei den p-Verbindungen am geringsten ist; die o-Verbindungen stehen in der Mitte. Übrigens spielt die Konzentration und Menge des Alkalis eine nicht unwesentliche Rolle. (Näheres siehe Original.)

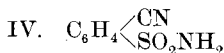
2. In dieser Arbeit beschäftigt sich der Verf. mit einer früheren Untersuchung *Wilson's* über die isomeren Verbindungen



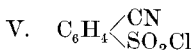
von denen die letztere (II.) leicht aus Saccharin durch Verseifen mit Alkali erhalten werden kann, und zwar je nach dem Wassergehalt in zwei verschiedenen Krystallformen. *Wilson* glaubte aus II. durch Behandlung mit Ammoniumrhodanat die Verbindung



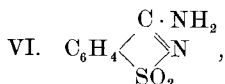
ein sog. „Diamid“, erhalten zu haben. Verf. fand, daß jedoch die Verbindung



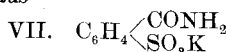
vorlag, die durch Alkali leicht in Saccharin übergeht und auch aus



mittels benzolischen Ammoniaks erhalten werden kann. Durch Behandeln von V. mit überschüssigem Ammoniak entsteht leicht das sog. ω -Saccharinamid,

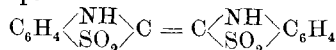


das bei 160° sich in IV. umlagert. Das Sulfochlorid V. entsteht aus



mittels POCl_3 oder PCl_5 und kann auch aus Saccharin und PCl_5 gewonnen werden. Verf. hat die Verbindung VII. durch NaOBr in Anilin-o-sulfonsäure übergeführt. Dabei entsteht als Nebenprodukt die p-Bromanilin-o-sulfonsäure.

Zu 3. Aus der Phenylglycin-o-sulfonsäure sollte durch Ringschluß usw. ein dem Indigo ähnlicher Körper



entstehen. Aber schon die Darstellung des Glycins aus o-Anilinsulfonsäure und Chlor- oder Bromessigsäure schlug fehl. Sie gelang jedoch mittels CH_2O und HCN , wobei zunächst das Nitril

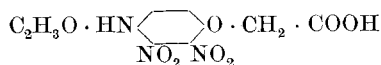


entsteht, das sich leicht zur Carbonsäure verseifen ließ. Die verschiedenen Versuche jedoch, einen Ringschluß (mittels rauchender Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, Na-Alkoholat oder Na-Amid) herbeizuführen, führten zu keinem Ergebnis.

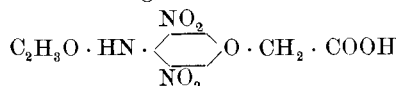
Bucherer.

Frédéric Reverdin und Arthur Bucky. Nitrierung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanisidids. (Berl. Berichte 34, 2679—2691 [1906].)

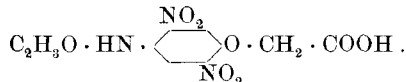
Wird p-Acetaminophenoxylessigsäure mit rauchender Salpetersäure nitriert, so entsteht nach *Howard* und anderen Forschern ein Dinitroprodukt, dessen Konstitution die Autoren zu



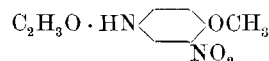
ermitteln. In den Mutterlaugen findet sich eine isomere Verbindung, der vermutlich die Formel



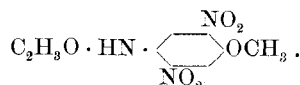
zukommt. Wird die erwähnte Säure mit Salpeterschwefelsäure nitriert, so erhält man die Säure



— Die Nitrierung des Diacetyl-p-aminophenols mit Salpetersäure liefert ein Dinitroderivat, dessen Nitrogruppen sich in Orthostellung zur Aminogruppe befinden. Wird aber mit Salpeterschwefelsäure nitriert, so wird durch die Schwefelsäure Verseifung am Hydroxyl bewirkt, und es entsteht das Acetylderivat der Isopikraminsäure. — Bei der Nitrierung des p-Acetanisidids entsteht bei Verwendung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) und konz. Schwefelsäure das Mononitroprodukt der Formel



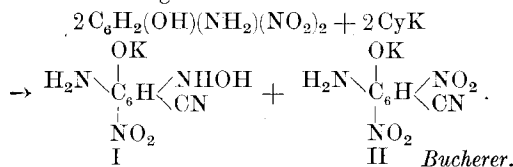
Bei Verwendung größerer Säuremengen und einer Salpetersäure von spez. Gew. 1,4 entstehen drei Dinitro-p-acetanisidide, darunter das bisher unbekannte von der Formel



Schwalbe.

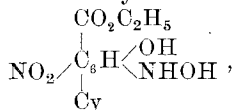
W. Borsche und A. Heyde. Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VIII. Pikraminsäure und Cyankalium. (Berl. Berichte 38, 3938—3944. 9./12. [29./11.] Göttingen.)

Verff. haben bei der weiteren Untersuchung der Einwirkung von Cyankalium auf Nitrophenole sich insbesondere mit der Pikraminsäure, dem 2,4-Dinitro-6-aminophenol, beschäftigt und gefunden, daß bei dieser Reaktion in ungefähr gleicher Menge zwei verschiedene Produkte entstehen, nämlich als normales Purpurat das 2-Amino-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyan-phenolkalium (I), daneben aber das 2-Amino-4,6-dinitro-5-cyan-phenolkalium (II). Der Prozeß verläuft also nach der summarischen Gleichung:



W. Borsche und G. Gahrz. Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VII. 3,5-Dinitrosalicylsäureester und Cyankalium. (Berl. Berichte 38, 3538—3542. 11./11. [20./10.] Göttingen.)

Borsche hat seine früheren mit Böcker ausgeführten Untersuchungen über den 4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitrosalicylsäureester

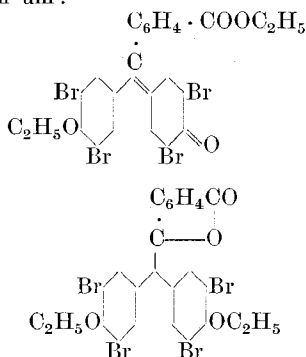


die sogen. Purpursäure aus 3,5-Dinitrosalicylsäureester, mit Gahrz fortgesetzt und aus dem Ester durch die Einwirkung von Anilin ein ziemlich unbeständiges Anilid, durch Verseifen mit Kalilauge das neutrale K-Salz der 4-Carbamidossäure und durch Oxydation mit HNO_3 mittlerer Konzentration den 4-Cyan-3,5-dinitrosalicylsäureester erhalten. Konz. H_2SO_4 lagert den Hydroxylaminoester zu einem p-Aminophenolderivat um, während verd. H_2SO_4 den Hydroxylaminokörper auch bei längerer Einwirkung nicht verändert.

Bucherer.

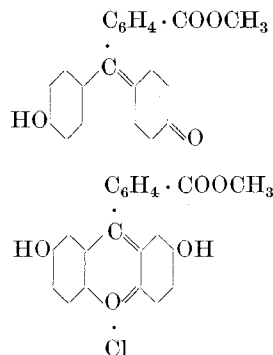
Richard Meyer und Karl Marx. Zur Konstitution der Phthaleinsalze. (Berl. Berichte 40, 1437 bis 1441 [1907].)

Das Silbersalz des Tetrabromphenolphthaleins läßt sich mit Äthyljodid in einen Äther umwandeln, der identisch mit dem chinoiden Diäther von Nietzki und Burkhardt ist. Der gelbe Äther lagert sich außerordentlich leicht in die lactoide Form um:



Arthur G. Green und Percy E. King. Zur Konstitution der Phenol- und Hydrochinonphthaleinsalze. (Berl. Berichte 39, 2365—2371 [1906].)

Den Autoren ist es gelungen, chinoide Carbonsäureester des Phenolphthaleins und Hydrochinonphthaleins darzustellen. Dimethylsulfat verestert zwar Phenolphthalein in wenigen Minuten, aber der Ester läßt sich nicht isolieren. Eine Isolierung, wenn auch nicht Reindarstellung, ist möglich, wenn Phenolphthalein in siedendem, mit Chlorzink heiß gesättigtem Methylalkohol gelöst und ein Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Beim Aufgießen auf Eis erhält man einen scharlachroten Niederschlag, der den sehr zersetzlichen Ester darstellt. Verseifung geht mit Alkohol in wenigen Minuten, mit Wasser in 12 Stunden, auch schon beim Trocknen, vor sich. Dem Produkt kommt folgende Formel zu:

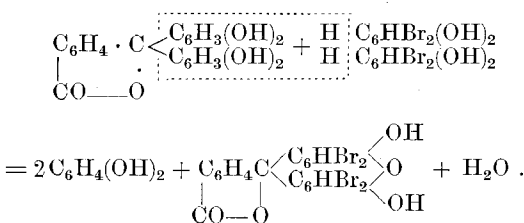


Der Hydrochinonphthaleinester ist weit beständiger; es entsteht das Chlorid des chinoiden Methylresters als dunkelrote Krystallmasse, wenn in die methylalkoholische Lösung des Hydrochinonphthaleins Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Das Chlorid ist im trockenen Zustand stabil, verseift sich erst beim Kochen mit Wasser. Das salzsaure Salz des Hydrochinonphthaleins, das äußerlich dem Ester sehr ähnlich ist, wird in Berührung mit Wasser und Alkohol im Gegensatz zum Ester augenblicklich entfärbt. Die Unterschiede zwischen Phenolhydrochinonphthalein einerseits und Fluorescein andererseits sind also nur graduell, für die gefärbten Salze der erstgenannten ist chinoide Struktur anzunehmen.

Schwalbe.

Richard Meyer und Herm. Pfotenbauer. Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe. (Berl. Berichte 40, 1445—1450 [1907].)

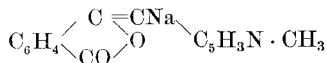
Brenzcatechinphthalein mit Dibrom- β -resorcyssäure, die bei 150° Kohlendioxyd abspaltet und in Dibromresorcin übergeht, und Chlorzink auf 170° erhitzt, gibt Eosin nach folgender Gleichung:



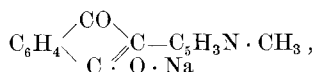
1. A. Scholze. Über α' -Methyl- α -Pyrophthalon.
2. A. Eibner. Zur Abhandlung von A. Scholze

über α' -Methyl- α -Pyrophthalon. (Berl. Berichte 38, 2806—2809. 30./9. [9./8.] u. 3353 f. 21./10. [9./10.] Breslau.)

Scholz hat das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin (Lutidin) mit Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise kondensiert und daraus das entsprechende Pyrophthalon erhalten, dessen Na-Salz er die Formel



zuschreibt. Versuche, 2 Mol. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol. Lutidin oder das eben erwähnte Pyrophthalon mit Benzaldehyd zu kondensieren, schlugen fehl. A. Eibner verwirft die von Scholz aufgestellte Formel für das Na-Salz. Er faßt das Pyrophthalon als Indandionderivat auf gemäß der Formel

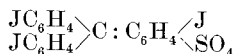


der auch Scholz in einer späteren Notiz (S. 4022) zustimmt.

Bucherer.

A. Hantzsch. Trinitromethan und Triphenylmethan. (Berl. Berichte 39, 2478—2486 [1906].)

Nitroformsilber, $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Ag}$, setzt sich mit Jod nicht um zum Hexanitroäthan, sondern zum Jodpikrin $\text{J} \cdot \text{C} \cdot (\text{NO}_2)_3$. Dieses scheidet in wässrig-alkoholischer Lösung in der Kälte sehr langsam Jodsilber ab. Mit Silbernitrit entsteht aber fast momentan Tetranitromethan, während Jodpikrin gegen Silbernitroform indifferent ist und kein Hexanitroäthan bildet. Letzteres scheint also nicht existenzfähig zu sein. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Gomberts Triphenylmethyl. Das diesem entsprechende Hexaphenyläthan ist bislang vergeblich gesucht worden. Zieht man die Parallele zum Hexanitromethan, das anscheinend nur in seinen Hälften (Trinitromethankörper) beständig ist, so liegt die Vermutung nahe, daß eben auch Hexaphenyläthan nicht existenzfähig ist. Zwischen zwei Resten $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ bzw. $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ besteht offenbar keine Neigung zur Bildung des Doppelmoleküls. Nitrogruppen und Phenylgruppen zeigen sich in ihren Verbindungen in bezug auf Salzbildungsfähigkeit und Körperfarbe sehr ähnlich, wie ein Vergleich von Nitroform und Triphenylcarbinol ergibt. Bei beiden Verbindungsklassen wird Umlagerung die Ursache der Bildung farbiger Salze sein. Werden die farbigen $\alpha\alpha'$ -Trinitromethansalze durch die Struktur $(\text{NO}_2)_2\text{C} : \text{NO}$. OK ausgedrückt, so hat man die farbigen Salze aus Triphenylmethan $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ als $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}$ zu formulieren. Die Entdeckung v. Baeyers, daß Halogen in den p-Trihaloidsalzen, z. B. Jod, im Sulfat $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J})_3\text{SO}_4\text{H}$ durch Silbernitrat nicht herausgenommen werden kann, daher mit der chinoiden Formel



nicht vereinbar ist, kann in Rücksicht auf die oben geschilderten Reaktionen des Jodtrinitromethans nicht als unwiderlegbares Argument angesehen werden. Ebenso läßt die Hydrolyse des obigen Sulfates eine andere als die v. Baeyersche Auffassung zu.

Schwalbe.

Hugo Kauffmann und Ad. Grombach. Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole. (Berl. Berichte 38, 2702—2706. 30./9. [20./7.] Stuttgart.)

Verff. haben gefunden, daß das Triphenylcarbinol und sein 2,5-Dimethoxyderivat, ebenso wie auch die entsprechenden Chloride, unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure bzw. ZnCl_2 und Alkohol oder Alkohol allein in die entsprechenden Methanderivate übergehen. Diese Methode besitzt vor dem üblichen Verfahren der Reduktion mittels Zn-Staub und Eisessig gewisse Vorteile, insofern als sie weniger Zeit erfordert und die Isolierung der Methankörper sich einfacher gestaltet. Als am zweckmäßigsten erwies es sich, das Carbinol nur wenige Minuten mit Alkohol + HCl zu behandeln.

Bucherer.

E. Heintschel. Zur Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden. (Berl. Berichte 38, 2878—2883. 30./9. [31./7.] Berlin.)

Verf. hat die Untersuchungen von C. Liebermann und S. Lindenbaum (siehe die Ref. i. dieser Z. 18, 382 u. 1073 [1905]) über die Kondensation von Oxyhydrochinonen mit Aldehyden fortgesetzt und aus Nitro- bzw. Brombenz- und Salicylaldehyden die entsprechenden substituierten Fluorone erhalten. Der Terephthalaldehyd tritt mit 4 Mol. Oxyhydrochinon zusammen unter Bildung eines Bisfluorons. Die Derivate des Bromsalicylaldehyds verlieren schon während der Kondensation teilweise ihr Brom; auch entstehen dabei, wie aus Salicylaldehyd selbst, Nebenprodukte, die nur je 1 Mol. der Komponenten enthalten und als Dioxyxanthene aufgefaßt werden.

Bucherer.

Richard Meyer und E. Hartmann. Über das 1,3,6-Trioxynaphthalin. (Berl. Berichte 38, 3945 bis 3956. 9./12. [21./11.] Braunschweig.)

Die 1,6-Dioxynaphthalin-3-sulfonsäure liefert in der Alkalischmelze ein 1,3,6-Trioxynaphthalin vom F. 95°, das ausgezeichnet ist durch die Fähigkeit, mit HCl ein salzartiges Additionsprodukt zu bilden (Oxoniumverbindung?) und durch Polymerisation in einen hoch (über 300°) schmelzenden Körper vom doppelten Molekulargewicht überzugehen. Bei der Alkalischmelze empfiehlt sich die Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Alkali (NaOH). Sowohl der Körper vom F. 95° als auch das dimolekulare Produkt bilden Triacetyl- und -benzoylderivate. Bei der Azofarbstoffbildung ergaben sich jedoch gewisse Unterschiede und außerdem Schwierigkeiten bezüglich der Reindarstellung.

Bucherer.

Herbert Teichner und Hugo Weil. Notiz über eine neue einfache Darstellung von 2-Oxy-1,4-naphthochinon. (Berl. Berichte 38, 3376 f. 21./10. [16./8.] München.)

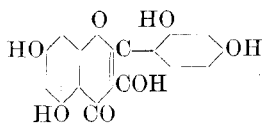
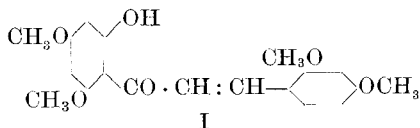
Verff. erhielten das 2-Oxy-1,4-naphthochinon aus β -Naphthochinon durch Oxydation desselben mit überschüssigem H_2O_2 in alkalischer Lösung. Analog verhält sich die β -Naphthochinon-6-sulfonsäure, während die 3,6-Disulfonsäure ein wesentlich anderes Verhalten aufwies.

Bucherer.

St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor. Synthese des Morins. (Berl. Berichte 39, 625 bis 628 [1906].)

Das 2'-Oxy-4', 6', 2, 4-tetramethyloxychalkon (I) läßt sich zum Flavanonderivat kondensieren, letzteres über Isonitroverbindung in das Flavonolderivat

vat, hier das 1, 3, 2', 4'-Tetraoxyflavonol (II), überführen. Dieser synthetisch gewonnene Stoff ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Morin; er zeigt die gleichen Färbeseigenschaften, gleichen Schmelzpunkt usw.

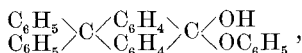


II. Morin.

Schwalbe.

C. Liebermann und S. Lindenbaum. Berichtigung zu unserer Abhandlung: Über einige mesophenylierte Derivate des Anthracens. (Berl. Berichte 38, 3802—3804. 25./11. [13./11.] Berlin.)

Verff. haben, durch Guyot aufmerksam gemacht, gefunden, daß bei der Kondensation des Phenylanthronchlorids mit Phenol nicht der Körper



sondern die einfachere Verbindung



entsteht, die auch dem Resorcinderivat entspricht; analog konstituiert ist auch das Kondensationsprodukt aus o-Kresol.

Bucherer.

E. Noeltig und W. Wortmann. Über die Diaminoanthrachinone. (Berl. Berichte 39, 637—646 [1906].)

Nitrierung des Anthrachinons mit Salpeterschwefelsäure nach Römer liefert drei Dinitroderivate, deren Reduktionsprodukte mit Schwefelnatrium als Sulfate getrennt wurden. Es konnte erhalten werden 1,5-Diaminoanthrachinon, das durch Diazotieren und Verkochen in Anthrarufin übergeht; 1,8-Diaminoanthrachinon, das aus 1,8-Anthrachinondisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt werden kann. — Das α -Diaminoanthrachinon von Böttger und Petersen ist ein Gemisch des 1,5- und 1,8-Derivates; als einheitliche Verbindung also aus der Literatur zu streichen. Fritzsches Dinitranthrachinon (das durch Kochen von Anthracen mit verd. Salpetersäure entsteht) liefert bei der Reduktion mit Schwefelnatrium 2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure, die mit konz. Kalilauge in Anthrapurpurin übergeht. — Aus α -Aminoanthrachinon kann durch Acetylieren, Nitrieren, Verseifen und Reduzieren das 1,4-Diaminoanthrachinon bereitet werden. Dieses entsteht auch, wenn aus α -Aminoanthrachinon mit Oxalsäure die Oxaminsäure dargestellt und diese nitriert und reduziert wird. — Aus 1,5-Diaminoanthrachinon kann über die Dioxaminsäure durch Nitrieren und Reduzieren ein Tetraaminoanthrachinon erhalten werden. Dieses färbt tannierte Baumwolle violettstichig blau, nach der Methylierung mit Dimethylsulfat intensiv reinblau. Letzteres Produkt zieht auch auf Seide. Schwalbe.

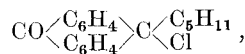
Hans Dienel. Über α -Anthramin und α -Anthrol. (Berl. Berichte 38, 2862—2867. 30./9. [31./7.] Berlin.)

Verf. hat die Anthrachinon- α -sulfonsäure zur Anthracensulfonsäure reduziert und letztere durch die Alkalischmelze in das dem α -Naphthol entsprechende α -Anthrol übergeführt, dessen Acetylverbindung sich mittels wässriger CrO_3 -Lösung zum Acetylerthroxanthrachinon oxydieren ließ. Außer mehreren Äthern hat Verf. aus dem α -Anthrol auch das dem α -Naphthylamin entsprechende α -Anthramin dargestellt. Dasselbe besitzt nur schwach basische Eigenschaften; seine Acetylverbindung wurde zum Acetyl- α -amidoanthrachinon oxydiert. Bei der Reduktion des α -Anthramins mittels Na-Amalgam wurde das Dihydrür und durch Kochen mit Eisessig das α, α -Dianthramin erhalten.

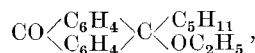
Bucherer.

E. Jüngermann. Über die Reaktionen des Isoamylanthronchlorids und -bromids. (Berl. Berichte 38, 2868—2873. 30./9. [31./7.] Berlin.)

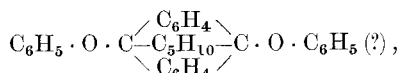
Verf. hat sich mit der Untersuchung des i-Amylanthronchlorids (und -bromids),



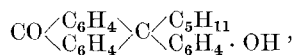
beschäftigt. Das Halogen ist in demselben sehr leicht beweglich und läßt sich leicht austauschen. Mit aliphatischen Alkoholen entstehen die entsprechenden Äther, z. B.



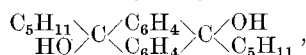
mit 2 Mol. Phenol in der Hitze das Diphenoxyamylanthracenbihydrür,



in der Kälte mit 1 Mol. Phenol das Oxyphenylamylanthron



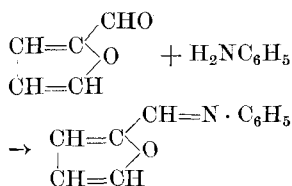
mit Resorcin das entsprechende Dioxyderivat, mit Benzol und AlCl_3 das Phenylamylanthron. Durch Anwendung der Grignard'schen Reaktion erhielt Verf. das Dioxydiamylanthracenbihydrür,



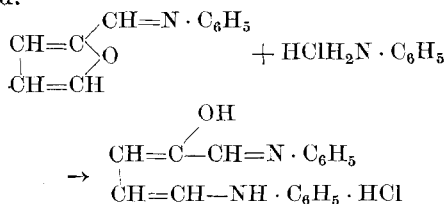
das durch Reduktion in das meso-Diamylanthracen übergeht. Bucherer.

Th. Zincke und G. Mülhausen. Über Arylaminderivate des Furfurols und deren Umwandlung in Pyridiniumverbindungen. (Berl. Berichte 38, 3824—3829. 25./11. [11./11.] Marburg.)

Verff. haben die vor mehreren Jahrzehnten bereits von Stenhouse dargestellten Produkte der Einwirkung von aromatischen Aminen und deren Chlorhydraten auf Furfuröl untersucht auf Grund der Vermutung, daß sie zur Klasse der von Th. Zincke und von W. König dargestellten „Pyridinfarbstoffe“ gehörten. Diese Vermutung hat sich bestätigt; denn es zeigte sich, daß die aus Furfuröl erhaltenen Farbstoffe mit den aus β -Oxypyridin erhältlichen identisch sind. Es findet also nach den Gleichungen:



und:



eine Aufspaltung des 5-gliedrigen Furfuranringes statt. Beim Kochen mit Säuren gehen die intensiv gefärbten Verbindungen in die farblosen Pyridiniumverbindungen über, z. B. der oben erwähnte Farbstoff in das Phenyl- β -oxy-pyridiniumchlorid.

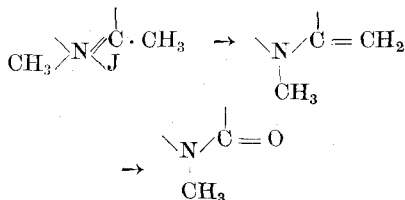


Die vorläufigen Versuche der Verff. erstrecken sich auf das Anilin, p-Chloranilin und p-Toluidin.

Bucherer.

H. Decker und Percy Remfrey. Studien in der Chinolinreihe. I. Mitteilung. Über 5-(ana-) Chinaldinderivate. (Berl. Berichte 38, 2773 bis 2777. 30./9. [19./7.] Genf.)

Veranlassung zu ihrer Untersuchung bot den Verf. der Umstand, daß gewissen Chinolin- und Chinaldin-derivaten eine unrichtige Konstitutionsformel zugeschrieben wird, indem eine große Zahl derselben für 7- statt für 5-Derivate gehalten wird. Verf. führen den Beweis, daß bei der Nitrierung des Chinaldins, ebenso wie bei der des Chinolins, die Nitrogruppe in 5- und in 8-, nicht aber in 7-Stellung tritt, falls nicht stark orientierende Gruppen (OH, NH₂, SO₃H, COOH usw.) vorhanden sind. Methyl und Halogen können das Verhältnis 1 : 1 der 5- und 8-Derivate zugunsten des einen Isomeren verschieben. Verf. haben Chinaldin nitriert, das 5-Nitroderivat nach Entfernung der 8-Verbindung mit Dimethylsulfat und KJ behandelt und das so entstandene Jod-methylat über die Methylenbase in alkalischer Lösung mittels FeK₃Cy₆ zum 5-Nitro-N-methyl-chinolon oxydiert, gemäß dem Schema :



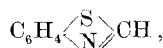
Das Chinolon konnte als solches identifiziert werden.

Bucherer

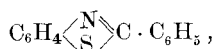
Arnold Reissert. Über die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen. (Berl. Berichte **38**, 3415—3435. 21./10. [1./10.] Marburg.)

Die nähere Untersuchung der Reaktion zwischen Chinolin und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung hat Verf. zu der Ansicht geführt, daß hierbei nicht das N-Benzoyl-2-oxy-1,2-dihydrochinolin,

sondern der N-Benzoyl-o-amidozimtaldehyd entsteht, wie aus der Reaktionsfähigkeit mit NH_2OH , Phenylhydrazin und Anilin hervorgeht. Durch Oxydation entsteht die entsprechende Zimtsäure, die sich leicht in Carbostyrol überführen läßt. Durch Reduktion mit Na-Amalgam wurden die betreffenden Hydrozimtsäurederivate erhalten und durch Einwirkung von Alkali (durch Zusammentritt von 2 Mol.) eine Oxyssäure bzw. ein Lacton. Isochinolin verhält sich etwas abweichend von Chinolin. Eine Reaktion mit Benzoylchlorid findet nur statt, wenn man das Alkali durch KCy ersetzt. Es entsteht dann das 1-Cyan-N-Benzoyl-1,2-dihydroisochinolin, das sich zur Isochinaldinsäure bzw. deren Amid verseifen läßt. Benzthiazol,



reagiert wiederum anders gegen Benzoylchlorid, indem unter Abspaltung von HCOOH teils das Dibenzoyl-o-amidothiophenol, teils das μ -Phenylbenzthiazol.

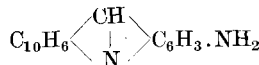


entsteht. Pyridin und Akridin reagieren mit Benzoylchlorid überhaupt nicht. *Bookerer.*

Bucherer.

F. Ullmann und Emil Bühler. Über Synthesen von Aminoakridinen. (Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 521 f. 15./11.)

Veranlaßt durch das deutsche Patent 130 360 der Firma R. Geigy & Co. haben Verff. sich mit der weiteren Untersuchung der Akridinsynthese beschäftigt und gefunden, daß man Amidophenonaphthakridine der Konstitution

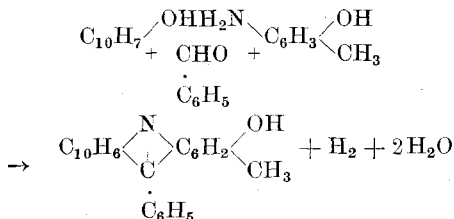


außer nach dem in D. R. P. 130 360 angegebenen Schema (aus m-Toluyldiamin, β -Naphтол und Schwefel) auch noch auf anderem Wege, nämlich 1. aus $\beta\beta$ -Dioxy-*aa*-dinaphtylsulfid ($\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6$)S + m-Toluyldiaminchlorhydrat und 2. aus Formaldehyd, m-Phenylendiamin + β -Naphтол erhalten kann. Die Ausbeuten sind nicht sehr befriedigend (etwa 20% der Theorie). *Butcherer.*

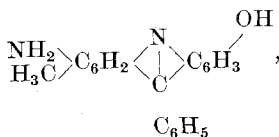
Bucherer

Fritz Ullmann und Robert Fitzenkam. Über Oxy-acridine. (Berl. Berichte 38, 3787—3796. 26./11. [11./9.] Berlin.)

Verff. haben die bereits bekannte Synthese von Phenyl-naphthakridinen aus Benzaldehyd, β -Naphthol und aromatischen Aminen auf Aminophenole ausgedehnt und nach dem Schema:



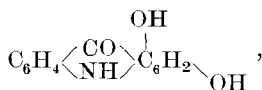
Oxyacridine bzw. deren leicht oxydablen Hydroderivate erhalten. Gemäß den früheren Erfahrungen über die Verdrängung gewisser Reste bei der Acridinsynthese entsteht aus dem Produkt der Kondensation von 1 Benzaldehyd mit 2 m-Toluyldiaminin bei der Einwirkung von Resorcin ein Amidooxyacridin,



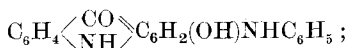
das sich aus den Komponenten 1 Benzaldehyd, 1 m-Toluyldiamin und 1 Resorcin zusammensetzt. Schließlich erhielten Verff. aus Acridingelb durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 gemäß D. P. 121 686 das entsprechende Dioxyacridin. Verff. haben ihre Ausgangsmaterialien teilweise nach verbesserten Methoden hergestellt. *Bucherer.*

W. Baczynski und St. v. Niementowski. Dioxyacridon und seine Derivate. (Berl. Berichte **38**, 3009—3017. 30./9. [11./8.] Lwow.)

Verff. haben bei der Kondensation der Anthranilsäure mit Phloroglucin neben einem als Oxychinacridon, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, bezeichneten Körper zwei neue Verbindungen isolieren können: 1. das Dioxyacridon,



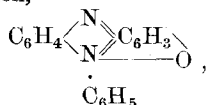
und 2. das Anilidooxyacridon,



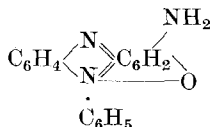
letzteres konnte aus ersterem durch Erhitzen mit Anilin nicht erhalten werden. Von 1. wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt durch Acetylieren, Benzoylieren, Methylieren und Nitrieren. *Bucherer.*

Otto Fischer und Ed. Hepp. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aposafranone. (Berl. Berichte **38**, 3435—3438. 21./10. [7./10.] Erlangen.)

Nachdem Kehrman und de Gottran gezeigt hatten (siehe das Ref. i. dieser Z. **20**, 199 [1907]), daß bei der Einwirkung von NH_2OH auf das Phenonaphthoxazon die Amidoverbindung dieses Körpers und kein Oxim entsteht, sind auch Verff. zu der Ansicht gelangt, daß die von ihnen aus Aposafranonen erhaltenen Verbindungen nicht als Oxime, sondern als Amidoaposafranone aufzufassen sind. Auffallend ist die große Reaktionsfähigkeit des NH_2OH gegenüber NH_3 . Man gelangt bei der Einwirkung von NH_3 und NH_2OH auf das gewöhnliche Aposafranon,



zu dem nämlichen Aminoderivat von der Konstitution

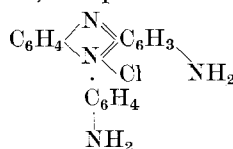


(also o-Stellung der Aminogruppe!). *Bucherer.*

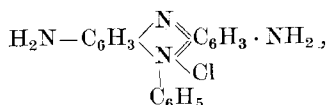
Ph. Barbier und P. Sisley. 1. Über die symmetrischen und unsymmetrischen Phenosafranine. 2. Über eine neue Bildungsweise des p-Diamidodiphenylamins. (Bll. Soc. chim. Paris (3) **33**, 1190 bis 1198 u. 1232—1234.

Zu 1. Verff. glauben aus früheren Untersuchungen

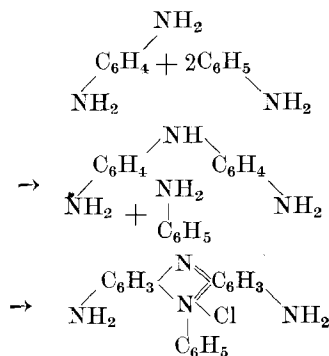
schließen zu dürfen, daß es zwei Reihen isomerer Phenosafranine, entsprechend den Formeln:



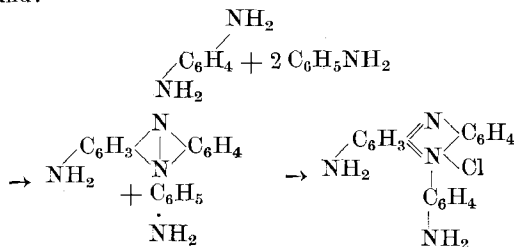
und:



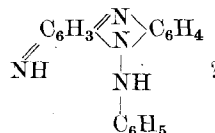
gibt, die auch aus den technischen Produkten, die also nicht einheitlicher Natur sind, gewonnen werden können. Das unsymmetrische Phenosafranin entsteht bei der Oxydation gleicher Moleküle o,p-Diamidodiphenylamin und Anilin, und es entsteht gleichfalls, neben dem symmetrischen Isomeren, bei der Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. Anilin nach dem Schema:



und:

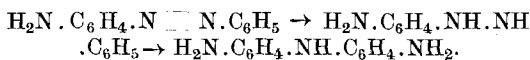


In letzterem Falle soll als Zwischenprodukt ein blauer Körper von der Konstitution



entstehen. Verff. haben aus technischem Phenosafranin die beiden Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser isoliert (das symmetrische Phenosafranin ist in Wasser, NaCl-Lösung und überschüssiger HCl wesentlich schwerer löslich als das unsymmetrische). Im übrigen stimmen die beiden Farbstoffe in ihren Farbentönen ziemlich überein und gaben auch beim Diazotieren und Verkuppeln mit β -Naphthol nahezu die gleichen Indole. Unterschiede haben sich gezeigt hinsichtlich des Krystallwassergehaltes ($1\frac{1}{2}$ und $3\text{H}_2\text{O}$), sowie der elektrischen Leitfähigkeit und der Absorptionskoeffizienten der in Wasser gelösten Chlorhydrate.

Zu 2. Verff. haben die interessante Beobachtung gemacht, daß das Amidoazobenzol nach der Reduktion zur Hydrazoverbindung durch Semidinumlagerung in Diamidodiphenylamin übergeführt werden kann nach dem Schema:



Die Reduktion des Azofarbstoffs zur Hydrazoverbindung bewirkten die Verff. mittels $\text{SO}_2 + \text{Zn}$ -Staub, die Umlagerung zum Diamidodiphenylamin durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 . Auf analogem Wege glauben Verff. aus dem Amidoazotoluol das Diamidoditolylamin erhalten zu haben. *Bucherer*.
O. Hinsberg. Über Dihydroazine. (Berl. Berichte 38, 2800—2803. 30./9. [7./8.] Freiburg i. B.)

Verf. hatte vor mehreren Jahren der Ansicht Ausdruck gegeben, daß bei der Reduktion des Phenazins ein symm. Dihydroazin,



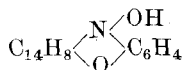
entstehe, während gewisse Phenanthrophenazine unsymmetrische Derivate,



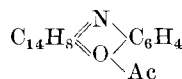
liefern sollen. Aus der von Tichvinsky und Wolochowitsch aufgefundenen Tatsache, daß bei der Acetylierung des Dihydroazins mit Eisessig zunächst ein Monoacetylprodukt entsteht, das erst bei mehrstündigem Erhitzen in ein Diacetylderivat übergeht, schließt Verf., daß die Dihydroazine in zwei isomeren Formen existieren, von denen die asymmetrische die primäre und die symmetrische die sekundäre ist. Hieraus ergaben sich nach Ansicht des Verf. weitere Folgerungen bezüglich der Konstitution der Azine, der Acridine, des Anthracens und der Hydrochinone. *Bucherer*.

F. Kehrman. Über Azoxoniumverbindungen. (Berl. Berichte 38, 2952—2962. 30./9. [9./8.] Genf.)

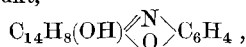
Verf. hat in Gemeinschaft mit Mattisson seine früheren Versuche über Phenanthrophenoxazine fortgesetzt und gefunden, daß durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit o-Aminophenol in neutraler (Alkohol- oder Benzol-)Lösung zunächst eine farblose Ψ -Form von der Konstitution



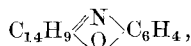
entsteht, die unter der Einwirkung konz. Mineralsäuren in violette Salze von der Konstitution



übergeht. Dieselbe erleidet auf Zusatz von Wasser Hydrolyse und verwandelt sich über ein gelbes Zwischenprodukt,

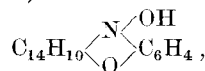


in die farblose Ψ -Form zurück. SnCl_2 führt die Oxoniumverbindung in das Ψ -Phenanthrophenazin,

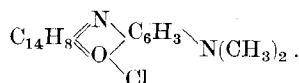


über, das sehr leicht sich zur Ψ -Base oxydiert.

Etwas anders gestaltet sich die Reduktionswirkung des Phenylhydrazins, indem ein Dihydrooxyphenanthrophenazin,



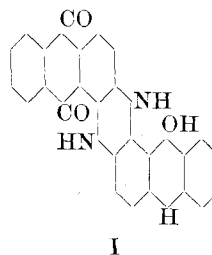
entsteht. Aus Phenanthrenchinon und asymmetrischem Dimethyl-2,5-Diamidophenol entsteht das „Meldolabau der Phenanthrenreihe“,



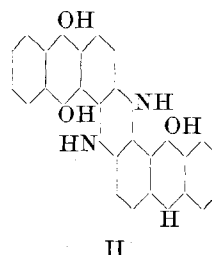
Aus seinen Versuchen zieht Verf. Schlüsse, die mit der Hantzsch'schen Auffassung von der Konstitution der Farbstoffbasen nicht im Einklang stehen. *Bucherer*.

R. Scholl und Ph. Stegmüller. Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. VII. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens. (Berl. Berichte 40, 924—933 [1907].)

Das durch Reduktion von Indanthren mit alkalischem Hydrosulfit bei 70° entstehende Dinatriumsalz des N-Dihydroanthrachinon-anthrahydrochinonazins wird bei Gegenwart von Ätznatron, auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels, durch Erhitzen mit Ätznatron und Wasser auf $220\text{--}230^\circ$ oxydiert, indem 1 Mol. in Indanthren, das zweite in ein sauerstoffärmeres Reduktionsprodukt $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ ein N-Dihydroanthrachinonanthranolazin (I) übergeführt wird:



Beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit entsteht das außerordentlich leicht oxydierbare N-Dihydroanthrachinonanthranolazin (II):



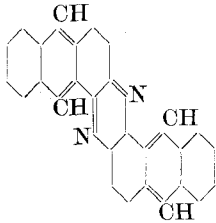
Dieselbe Verbindung entsteht bei der Reduktion des Indanthrens mit alkalischem Hydrosulfit auf dem siedenden Wasserbade, neben Anthranonazin. Durch gelinde Oxydation wird N-Dihydroanthrachinonanthranolazin in Anthrachinonanthranolazin verwandelt:



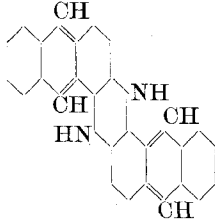
Schwalbe.

R. Scholl. Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. VIII. Über die Reduktionsprodukte des Indanthrens. (Berl. Berichte 40, 933—939 [1907].)

Zinkstaubdestillation oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor verwandelt das Indanthren in das sauerstofffreie, gelbe Anthrazin. Die Reduktion des Indanthrens mit Zinkstaub und Natronlauge im wasserstoffgefüllten Raum führt zu einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Reduktionsprodukt zu einem N-Dihydroanthrazin von rotbrauner Farbe

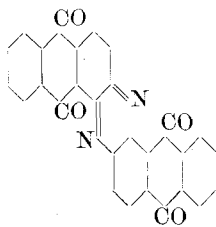
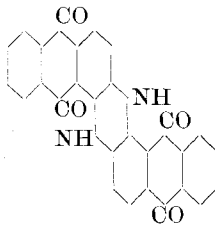


Anthrazin



N-Dihydro-anthrazin

Anthrazin und N-Dihydroanthrazin stehen zu einander in ähnlichem Verhältnis wie

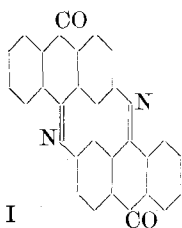
Anthrachinonazin
(grünlichgelb)zum Indanthren.
(blau)

Die farbigen Hydroverbindungen erhalten die Bezeichnung Chromohydroverbindungen, die farblosen, bisher Leukoverbindungen genannten den Namen Leukohydroverbindungen.

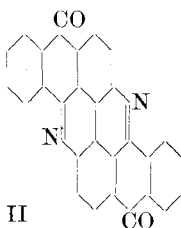
Schwalbe.

Roland Scholl. Konstitution und Synthese des Flavanthrens. (Berl. Berichte 40, 1691—1702 [1907].)

In der Kalischmelze des β -Amidoanthrachinons bei 350° entsteht das Flavanthren von der Formel $C_{28}H_{12}O_2N_2$. Das Flavanthren liefert bei der Reduktion mit alkalischem Hydrosulfit eine blaue Küpe. Auf der Faser kann unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Sonnenbestrahlung und niedriger Temperatur, das grüne Dihydroflavanthren entstehen, das jedoch unter normalen Verhältnissen sehr rasch wieder zum gelben Farbstoff oxydiert wird. Bei der Bildung des Farbstoffs aus β -Amidoanthrachinon werden vermutlich zuerst die Wasserstoffatome der Amidogruppen mit Carbonylen in Reaktion treten. Nach Wasseraustritt erfolgt Abspaltung ortho- α -ständigen Wasserstoffs. Dieser wirkt im Entstehungszustand reduzierend auf den gebildeten Farbstoff (II), der infolgedessen als Dihydroverbindung in der Schmelze enthalten ist:



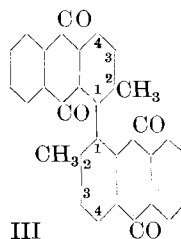
I



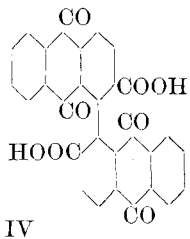
II

Flavanthren läßt sich aus β -Amidoanthrachinon vorteilhaft durch Erhitzen mit wasserfreiem Antimonpentachlorid in Nitrobenzollösung gewinnen. Ausgehend vom 2-Methyl-1-amidoanthrachinon läßt sich das Flavanthren synthetisch darstellen. Durch Diazotieren und Behandlung der Diazoverbindung mit Jodkalium läßt sich das 2-Methyl-1-jodanthrachinon erhalten. Mit Kupferpulver geht dieses in das 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (III) über. Diese Verbindung läßt sich auch aus dem Diazoniumsulfat des 2-Methyl-1-amidoanthrachinons mit Kupferpulver und Essigsäureanhydrid gewinnen. Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung führt zur 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure (IV), die über das Säurechlorid in das Säureamid verwandelt werden kann. Aus dem 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäureamid entsteht bei der Behandlung mit Brom und Alkali direkt das Flavanthren; das 2,2'-Diamido-1,1'-dianthrachinonyl (II) ist als Zwischenprodukt anzunehmen.

Schwalbe.



III



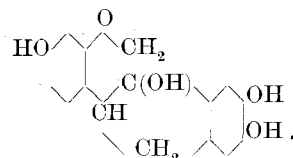
IV

C. Loring Jackson und Latham Clarke. 1. Über Rosocyanin. 2. Über die Formel des Curcumins. (Berl. Berichte 38, 5711—2713. 30./9. [30./6.] Cambridge [V. St.].)

Zu 1. Verff. haben das Schlumbergersche Rosocyanin dargestellt durch die Einwirkung von je 0,5 g Borsäure und Schwefelsäure und 10 ccm $H_2O + 10$ ccm Alkohol auf 0,5 g Curcumin. Die Formel des Reaktionsproduktes entsprach der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_4$, die Salze sind nach dem Typus $C_{14}H_{13}O_4Me$ gebildet. Zu 2. Verff. halten an der von Jackson und Menke schon früher aufgestellten Formel $C_{14}H_{14}O_4$ für Curcumin fest.

Bucherer.

J. Herzig und J. Pollak. Über Brasilin und Hämatoxilin. (Berl. Berichte 39, 265—267 [1906].) Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimethylbrasilon entsteht neben dem von Gilbody und Perkin bereits beschriebenen Desoxytrimethylbrasilon, ein stickstoffhaltiges Derivat. Analog konnten die Autoren aus Tetramethylhämatoxylon ebenfalls mit Phenylhydrazin ein stickstoffhaltiges Derivat herstellen. Diese Analogien und das Verhalten der stickstoffhaltigen Produkte machen es wahrscheinlich, daß Trimethylbrasilon als Keton reagiert; für Brasilin kommt dann folgendes Strukturbild in Betracht, wenn auch diese Formel noch einige ziemlich unwahrscheinliche Annahmen bedingt:



Schwalbe

H. Decker und August Würsch. Zur Konstitution des Isorosindons und analoger Verbindungen. (Berl. Berichte 39, 2653—2656 [1906].)

Decker hat nachgewiesen, daß die Cyclaminone und ihre Isologen mit Alkylmagnesiumhalogenen

wie normale Ketone in Reaktion treten und ein tertiäres Carbinol erzeugen. Beim Isorosindon bleibt die Reaktion aus. Dies spricht für die Betainformel (orthochoinoide Struktur) des Isorosindons.

Schwalbe.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

Der internationale Zinnmarkt. Im Vorjahre sanken die Weltvorräte durch den immer mehr und mehr steigenden Verbrauch. Der Preis des Zinns erreichte im Juni d. J. für sofortige Lieferung 200 Pfd. Sterl. per Tonne (vgl. diese Z. 20, 1254 [1907]). Plötzlich kamen unerwartete Verschiffungen von der Malaischen Halbinsel und bewirkten Mitte Juli ein Abbröckeln und rapides Fallen des Preises. Die Londoner Vorräte sind jetzt gerade so groß wie im Vorjahre. Die Zinnwarenindustrie in Wales hat bedeutend weniger Metall gebraucht, und die Aussichten für eine Besserung sind nicht günstig, so daß ein weiteres Fallen des Zinns in Aussicht steht.

San Francisco. In der Pulverfabrik von Dupont & Devenours in Sobrante entstand am 25./8. eine Explosion, wodurch zwei Personen getötet und zahlreiche verletzt wurden.

Der Goldbergbau im Klondike. Wie der Vizekonsul der Vereinigten Staaten, G. C. Woodward aus Dawson berichtet, hat in dem eigentlichen Klondike, d. h. dem in der Nähe von Dawson gelegenen Teile des Yukon-Territoriums, der Goldbergbau insofern eine vollständige Änderung erfahren, als die Goldseifen nicht mehr von einzelnen Goldsuchern mittels Holzfeuers oder Dampfes aufgetaut werden, vielmehr geschieht der Abbau zumeist seitens bedeutender Berggesellschaften mittels Bagger (dredges). Eine dieser Gesellschaften hat z. B. nahezu sämtliches Seifenland an den drei hauptsächlichsten Bächen, nämlich dem Bonanza, Eldorado und Hunker, angekauft. Dies hat natürlich zu einer Entvölkerung jener Gegenden von den Goldsuchern geführt, die sich anderen Gebieten zugewandt haben.

Nach dem Bericht des Goldkommissärs in Dawson hat sich die Goldproduktion in dem Yukon-Territorium seit der Entdeckung i. J. 1896 folgendermaßen gestellt:

Jahr	Wert Doll.	Jahr	Wert Doll.
1896	300 000	1902	11 962 690
1897	2 500 000	1903	10 625 422
1898	10 000 000	1904	9 413 074
1899	16 000 000	1905	7 162 438
1900	22 275 000	1906	5 257 739
1901	17 368 000		112 864 363 D.

Über das Riesenprojekt der **Nutzbarmachung der Viktoriafälle am Zambesi** bringt die Z. f. d. ges. Turbinenwesen interessante Einzelheiten. Unter Mitwirkung der Allg. Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, ist eine A.-G., die Victoria Falls Power Co. Ltd.,

gegründet worden, die ein Aktienkapital von 120 Mill. Mark vorgesehen hat. Die Gesellschaft hat sich auf 75 Jahre das Vorzugsrecht gesichert, den Viktoriafällen jährlich bis zu 250 000 PS. zu entnehmen, wie auch das alleinige Recht der Kraftübertragung nach Transvaal (Länge der Fernleitung rund 1100 km!). Die Stromspannung wird 150 000 Volt betragen, die Stromleitung wird auf etwa 20 m hohen Stahltürmen, die je 300 m voneinander entfernt sind, verlegt. In den letzten Jahren wurden in den Bergwerksbetrieben Transvaals etwas über 281 000 PS. Kraft verbraucht. Die Victoria Falls Power Company hat veranschlagt, daß sie trotz der teuren Anlagen und kostspieligen Reserven voraussichtlich elektrischen Strom um 40% billiger liefern können, als es bisher möglich war. Um Störungen möglichst auszugleichen, ist ein neues System hydraulischer Akkumulierung geplant: es sollen nämlich in Transvaal durch den von der Hauptzentrale aus übertragenen, aber nicht verbrauchten Strom Pumpwerke angetrieben werden, die in etwa 200 m hoch in den Bergen angelegte Sammelbassins Wasser fördern sollen, um bei einer Unterbrechung der Fernleitung sofort aus einer zweiten hydraulischen Station Strom liefern zu können. Die in diesen Behältern aufgespeicherte Wassermenge soll den Betrieb zwölf Stunden aufrecht erhalten können. Wth.

Über den **Handel Ägyptens im Jahre 1906** entnehmen wir dem unlängst erschienenen „Commerce extérieure de l'Egypte 1906“ folgende Angaben. Die Einfuhr betrug 24 010 795 (1905: 21 564 076), die Ausfuhr 24 877 280 (20 360 285) ägypt. Pfund. In einzelnen Warengruppen stellte sich die Einfuhr (und der Anteil Deutschlands daran) 1906 folgendermaßen (in ägypt. Pfund): Kolonialerzeugnisse, Drogen 999 865 (132 182), Spirituosen, Getränke, Öle 1 064 752 (48 400), Holz, Holzwaren, Kohle 3 027 777 (56 998), Steine, Erden, Glas, Krystall 631 933 (53 118), Farbstoffe, Farben 289 156 (43 176), chemische Erzeugnisse, Heilmittel, Parfümerien 634 621 (30 226), Metalle und Metallwaren 3 868 637 (510 211). — Die Ausfuhr gestaltete sich 1906 wie folgt: Kolonialerzeugnisse, Drogen 210 150 (23 664), Spirituosen, Getränke, Öle 23 074 (—), Holz, Holzwaren, Kohlen 19 516 (515), Steine, Erden, Glas, Krystall 3314 (57), Farbstoffe, Farben 26 537 (—), chemische Erzeugnisse, Heilmittel, Parfümerien 21 931 (232), Metalle und Metallwaren 19 583 (122). Wth.

London. Am 23./8. fand in der Farbenfabrik von Hemingway & Co., London, eine Kessel-explosion statt. Das Fabrikgebäude wurde zerstört; der Schaden ist bedeutend.

Neugegründet wurden: William Bennett &