

Kaufmann sollte nicht nur den durch Schätzung ermittelten Gehalt an Fichtenharz kennen, sondern auch die Menge aller fremden Harze, die nicht reine polymerisierte Oxysäuren sind, und aller anderen

Fremdstoffe, sowie ihre Menge größer ist als im reinen Schellack (8%).

New York, Juni 1907.

## Referate.

### I. 4. Agrikultur-Chemie.

**J. Stoklasa und A. Ernest. Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden.** (Böhm. Z. f. Zuckerind. 31, 291—307. Februar 1907. Prag.)

Die Verff. haben festgestellt, daß die Quellen der Kohlensäurebildung 1. im Atmungsprozesse der in der Ackerkrume vorhandenen Mikroorganismen (Bakterien, Schimmelpilze, Algen), 2. in der Atmung des Wurzelsystems der verschiedenen Kulturpflanzen zu suchen sind. Von den in 1 ha Ackerboden von einer Schichthöhe von 40 cm vorhandenen Organismen werden pro Tag 75 kg Kohlendioxyd ausgeschieden, von 1 ha mit Sommerweizen bestandenem Boden (2 Mill. Exemplare gerechnet) pro Tag 60 kg. Diese Mengen Kohlendioxyd bewirken die Verwitterung der Silicate, und es bilden sich wasserhaltige Silicate des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums, endlich verursachen sie die Umwandlung der im Wasser unlöslichen Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums in die lösliche Form. Diese Wirkung wurde früher den organischen Säuren zugeschrieben, deren Sitz man in die Wurzeln verlegt hat. — Die Arbeiten der Verff. werden fortgesetzt. pr.

**J. F. Breazeale. Die Beziehung zwischen Natrium und Kalium in Boden- und Lösungskulturen.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 1013—25. 1906.)

Verf. erwähnt zunächst, daß die gewöhnlichen analytischen Methoden nicht ohne weiteres geeignet sind, geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Boden- oder der Nährlösung aufzufinden, ebenso wie sie zur Bestimmung der von den Pflänzchen aufgenommenen kleinen Salzmengen nicht ausreichen. Er empfiehlt für solche Zwecke die vom „Bodenbureau“ ausgearbeiteten Methoden, welche auch bei vorliegender Arbeit Anwendung gefunden haben. („Colorimetric, Turbidity and Titration Methods used in Soil Investigation“, Bull. 31, Bureau of Soils. U. S. Dept. of Agric., 1906.) Gegenstand der Untersuchungen war es, sowohl die empfindlichen analytischen Methoden, als ferner auch die üblichen Topf- und Wasserkulturmethoden des Bodenbureaus auf eine Arbeit über den Ersatz von Kalium durch Natrium, welche an der Rhode Island Station ausgeführt wird, anzuwenden.

Als Versuchspflanze diente Weizen. Sobald die Keimlinge etwa eine Länge von 5 cm erreicht hatten, wurden sie in Nährlösungen eingesetzt. Letztere wurden sehr verdünnt gewählt, in sechsfacher Kombination folgender Salze: Calcium- oder Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, saures phosphorsaures Natrium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) oder saures phosphorsaures Ammonium, Kaliumsulfat, Kali-, Natron- oder Kalksalpeter und Eisenchlorid. Es wurde dafür gesorgt, daß diese Lösungen den gleichen Gesamtgehalt an Salzen aufwiesen. Nach 15 Tagen kamen

die Pflänzchen in die volle Nährlösung, welche Calcium, Kalium, Phosphate und Nitrate (in bestimmten Mengen enthielt) wurden darin einige Zeit belassen, dann herausgenommen. Die Lösungen wurden mit destilliertem Wasser aufs ursprüngliche Gewicht gebracht und darin Calcium, Kalium, Nitrate und Phosphate bestimmt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Pflanzen, wenn sie zuerst in Lösungen wuchsen, denen entweder Nitrate, Phosphate oder Kali fehlten, und hierauf in volle Nährlösung gebracht wurden, eine verhältnismäßig größere Menge des früher fehlenden Nährstoffes aufnahmen. Es kann also in der Pflanze ein Bedürfnis nach den drei wichtigsten Pflanzennährstoffen (Nitrataten, Phosphaten oder Kalk) hervorgerufen und durch analytische Methoden bestimmt werden.

Von den erhaltenen Resultaten seien folgende kurz erwähnt. Pflanzen, welche während der ersten Wachstumsperiode in einer Lösung sich befanden, welche Natrium aber kein Kalium enthielt, nahmen aus der vollen Nährlösung leichter Kalium auf, als solche, denen während jener Zeit Natrium und Kalium fehlte; ferner war da eine größere Aufnahme von Kalium festzustellen, wo Natrium gefehlt hatte. Es schien somit das Natrium die Aufnahme von Kalium zu beeinflussen, welche Erscheinung durch eine Reihe weiterer Versuche Bestätigung fand. Bei einem anderen Versuch hatte die Anwesenheit von Natrium, selbst bei Überfluß an Kali und aller übrigen Pflanzennährstoffen, günstig gewirkt (u. a. das Gewicht der Pflanzen vermehrt) usw.

Die vorbeschriebene Methode, die Pflanze selbst gewissermaßen als Indicator zu verwenden und die Überführung derselben aus dem Boden in die Lösung oder aus einer Lösung in die andere, scheint zusammen mit den empfindlichen analytischen Methoden für die weitere Erforschung wichtiger landwirtschaftlicher Probleme geeignet zu sein.

Sertz.

**Oswald Schreiner und J. F. Breazeale. Die Veränderung der Eigenschaften des Bodens unter dem Einflusse gewisser Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels.** (Transact. Amer. Chem. Soc. New-York. 27.—29. Dez. 1906; nach Science 25, 454.)

Es wurde gefunden, daß gewisse Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels, Zerfallabkömmlinge von Eiweißkörpern und Lecithin, schädlich für Keimlinge sind. Manche dieser Produkte, die sich in grünen Pflanzenteilen finden, verlieren ihre toxischen Eigenschaften durch Oxydation und werden zu Nahrungsmitteln. Hieraus erklären sich die Vorteile des Gründüngers gegenüber den mineralischen Düngemitteln.

D.

**Wein. Die Düngung der Waldbäume.** (Naturw. Z. f. Landw. u. Forstw. 4, 114, 1906. Bied. Zentralblatt Agrik.-Ch. 35, 598—600, 1906.)

Von der Bedeutung der Waldstreu ausgehend, wird

zunächst gezeigt, wie die Waldböden meist sehr arm an Stickstoff und Phosphorsäure, unter Umständen auch an Kali sind. Es liegt demnach auf der Hand, daß entsprechende Düngung nur von großem Nutzen sein kann. Vor allem gilt dies für Pflanzgärten, ferner aber auch für größere Waldbäume. Die Düngung übt nicht allein günstigen Einfluß auf Höhe und Breite der Bäume, sondern auch auf Widerstandsfähigkeit gegen Schädlinge usw. aus. Stickstoff in Form von Salpeter, ist der Nährstoff, welcher bei der Forstdüngung von bedeutender Wirkung ist. Stickstoffdüngung muß bei Nadelholz sehr vorsichtig erfolgen. Als bester Stickstoffdünger erscheint überhaupt für Nadelholz der Salpeter; diesem kommt bei vorsichtiger Anwendung in vielen Fällen der Kalkstickstoff gleich. Auch bei Laubholz ist meist der Salpeter den übrigen Stickstoffdüngemitteln überlegen. Schwefelsaures Ammonium bildet für schwere Waldböden keinen geeigneten Dünger. Kalidüngung ist vorsichtig, sehr frühzeitig und in mehreren Gaben anzuwenden; sehr empfehlenswert ist für schwere Böden 40%iges Kaliumdüngesalz. *Sertz.*

**Kuhnert. Vergleichende Düngungsversuche mit Thomasmehl und Agrikulturphosphat.** (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 35, 807, 1906.)

Die in größerem Maßstabe in Aussicht genommenen Düngungsversuche sollen auf sechs Jahre ausgedehnt werden; folgende Fruchfolge ist vorgesehen: Roggen, Hafer, Futterrüben, Hafer mit Klee, Klee, Kartoffeln. Als vorläufiges Ergebnis des ersten Versuchsjahres ist die bedeutende Überlegenheit des Thomasmehles gegenüber dem Agrikulturphosphat festzustellen. *Sertz.*

**Hjalmar von Feilitzen. Das Verhalten des Stickstoffkalks bei der Lagerung.** (Chem.-Ztg. 31, 385. 13./4. 1907. Jönköping.)

Der nach dem Patente von F. E. Polzeniusz in Westeregeln hergestellte Stickstoffkalk, der im übrigen von vielen Seiten als billiges N-Düngemittel empfohlen wird, weist infolge seiner Herstellungsmethode bei der Lagerung zwei unangenehme Eigenschaften auf: 1. Durch Anziehen von Feuchtigkeit (infolge des  $\text{CaCl}_2$ -Gehalts) geht diese Masse allmählich in sehr harte Klumpen über; die Säcke werden mürbe. 2. Durch  $\text{NH}_3$ -Entwicklung entsteht öfter ein beträchtlicher N-Verlust. Verf. führt ein Beispiel von viermonatlichem Lagern von zwei Säcken Stickstoffkalk an; die Substanz war zu harten Klumpen zusammengebacken, die Säcke waren geplatzt, der N-Verlust betrug 1,18%. *By.*

**J. Sebelien. Einige Düngungsversuche mit den neuen Stickstoffdüngemitteln.** (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 36, 11—16, 1907. J. f. Landw. 1906, 159—185.)

Als Düngemittel bei den vergleichenden Vegetationsversuchen dienten Calciumcyanamid u. norwegischer Kalksalpeter gegenüber Chilesalpeter und Ammoniumsulfat. Es ergab sich, daß die Stickstoffwirkung des Calciumcyanamids etwa drei Viertel von der des Chilesalpeters betrug, in einer Anzahl von Fällen sogar noch etwas unter diesem Wert zurückblieb, während die Stickstoffwirkung des Kalksalpeters meistens derjenigen des Chilesalpeters überlegen war (sowohl bei Senf als auch bei Getreidesorten). Es trat die Überlegenheit vor allem im Körnerertrag zutage. Die Ursache hiervon liegt in

der Kalkwirkung des Kalksalpeters. Anschließend an die Vegetationsversuche werden einige von B. Larsen ausgeführte Feldversuche erwähnt: Hier nach zeigte Calciumcyanamid auf reinem Hochmoorböden bei Versuchen mit Hafer und Gerste nur geringe, zum Teil sogar schädliche Wirkungen im Vergleich mit Stickstoffdüngemitteln, während der Kalksalpeter dem übrigen Chilesalpeter im Großen sich als ebenbürtig, sogar teilweise überlegen erwies, im Körner- wie im Strohertrag. Bei Kartoffelversuchen übertraf die Wirkung des Chilesalpeters die der anderen Formen in sehr erheblichem Maße; der Wirkungswert des Calciumcyanamids näherte sich bei letzterwähnten Versuchen dem des Ammoniumsulfates. *Sertz.*

**R. Thiele. Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffes durch Mikroorganismen.** (Landw. Vers.-Stat. 63, 161. Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 35, 433—437, 1906.)

Verf. untersuchte zunächst das Verhalten des Azotobacter chroococcum näher und stieß bei seiner Reinkultur auf erhebliche Schwierigkeiten, die besonders durch die Anwesenheit eines anderen kleinen Bakteriums bewirkt wurden. Mit der Reinkultur wurde die Assimilationsfähigkeit des Azotobacter geprüft. Bei den Laboratoriumsversuchen zeigte derselbe sich unzweifelhaft imstande, Stickstoff zu sammeln; doch ist seine Wirkungsweise im Boden noch völlig unbekannt und wird es erst durch Auffindung genauer Methoden zur Bestimmung sehr geringer Stickstoffschwankungen im Boden möglich sein, Entscheid hierüber zu fällen. *Sertz.*

**A. Mayer. Über die Erhaltung des Keimvermögens.** (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 36, 68, 1907. J. f. Landw. 1906, 51—56.)

Aus seinen Untersuchungen zieht Verf. den Schluß, daß die Keimkraft der Samen nicht unbedingt mit den Jahren zurückgehen müsse, man vielmehr durch Trockenhaltung mit Hilfe künstlicher Mittel, z. B. durch Mengen der trockenen Samen mit gebrantem Kalk und fast völligen Abschluß der Luft in Blechkästen, die Keimkraft eine lange Reihe von Jahren fast auf derselben Höhe halten kann. *Sertz.*

**G. André. Über die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, welche in der Pflanze zirkulieren; Veränderungen des Stickstoffes und der Phosphorsäure in den Blättern.** (Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 36, 27—31, 1906. Compt. r. d. Acad. d. sciences 142, 106, 226, 1906.)

Als Versuchspflanzen dienten Papaver somniferum und Pyrethrum balsamita. In verschiedenen Entwicklungsstufen wurden die Blätter ausgepreßt und der Presssaft der Analyse unterworfen, wobei sich folgende Resultate ergaben. Bei den Blättern von Pyrethrum verminderte sich mit fortschreitender Vegetation die Menge des Gesamtstickstoffes, während die Gesamtphosphorsäure eine Zunahme zeigte. Bei den Blättern der einjährigen Pflanze war der Gehalt des Saftes sowohl an löslichem Stickstoff als auch an löslicher Phosphorsäure ein erheblich höherer, als bei denen der ausdauernden Pflanze. Aus den Analysenergebnissen wird weiter gefolgert, daß eine absolute Analogie zwischen der Wanderung des Stickstoffes und derjenigen der Phosphorsäure hier nicht besteht; letztere scheint rascher aus dem Blatt einer einjährigen Pflanze auszuwandern, als der Stickstoff. Ferner wird die Annahme ausge-

sprochen, daß die Phosphorsäure bei der einjährigen Pflanze zum Teil das Blatt verläßt und in Form löslicher Phosphate nach der Samenknospe wandert, während der Rest, an Stickstoffsubstanz gebunden, ebenfalls eine Ortsveränderung vornimmt. *Sertz.*  
**Der Einfluß der Mohnkuchenfütterung auf den Fettgehalt der Milch.** (D. Landw. Tierz. 1906, 226.)

Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 35, 788 u. 789, 1906.) Die Mohnkuchen bilden infolge ihres hohen Nährstoffgehaltes ein sehr beliebtes Futtermittel; trotzdem wurden bei ihrer Verwendung wiederholt giftige Wirkungen beobachtet. Weiter sollen sie bei der Verfütterung einen ungünstigen Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch, vor allem den Fettgehalt, ausüben. Es werden daher von Kellner Mohnkuchen nur als Mastfutter für Rinder, Schafe und Schweine empfohlen. *Sertz.*

**Kirchner. Die Rübenblätter als Futter für Milchvieh.**

(Blätter f. Zuckerrübenbau 12, 311, 1905.)

Bied. Zentralbl. Agrik.-Ch. 35, 572, 1906.)

Die Versuche wurden an Milchkühen im Radestall des landwirtschaftlichen Instituts zu Leipzig ausgeführt. Aus denselben geht hervor, daß frische Rübenblätter, bei sonstiger zweckentsprechender Zusammensetzung wie Beschaffenheit des Futters, selbst in großen Mengen als ein Futter zu bezeichnen sind, welches unter Umständen die Milchsekretion fördert. Keineswegs aber wirken die Rübenblätter, wie häufiger in der Literatur zu finden ist, in irgend welcher Weise beeinträchtigend. *Sertz.*

**Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels.** (Nr. 183 147. Kl. 16.)

Vom 20./3. 1906 ab. William Bachmann in Charleston [V. St. A.].

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel und Phosphatgestein oder phosphathaltige Stoffe grob zerkleinert werden und die Mischung beider Stoffe zusammen fein gemahlen wird. —

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines keimtötenden Phosphatdüngemittels. Als keimtötender Bestandteil kommt fein gemahlener Schwefel in Betracht (weil Schwefelblumen zu teuer sind), der so hergestellt wird, daß gewöhnlicher fester Stückenschwefel gemeinschaftlich mit dem Phosphatgestein zerkleinert wird, da Schwefel allein in den erforderlichen feinen Zustand mechanisch nicht übergeführt werden kann. *Wiegand.*

**Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Düngemitteln aus tierischen Abfällen und Müll.**

(Nr. 181 338. Kl. 16. Vom 31./3. 1905 ab. Dr. F. Otto in Hamburg.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln aus tierischen Abfällen und Müll, dadurch gekennzeichnet, daß die tierischen Abfälle (Kadaver) unter Erwärmung zerkleinert, sterilisiert und von Fett befreit werden, worauf sie mit Müll innig vermisch und einer nochmaligen Sterilisation unterworfen werden.

2. Digestor mit doppelwandigem Gefäß, Siebeinsatz und Zerkleinerungsvorrichtungen zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Digestor eine stehende Welle angeordnet ist, auf welcher der Siebeinsatz lose ruht, und welche am Boden des Siebeinsatzes

schleifende, nach unten drückende Rührflügel, sowie unmittelbar am Boden des doppelwandigen Gefäßes arbeitende Rühr- und Zerkleinerungsvorrichtungen trägt. —

Das Verfahren bezweckt, ein keimfreies, dauernd haltbares, trockenes Düngemittel zu erhalten, welches die in den Kadavern enthaltenen Körperwässer im Müll aufgesogen enthält. Der Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß man die Durchführung der einzelnen Prozesse in ihm gemeinsam ausführen kann. *Sch.*

**Verfahren zur Bekämpfung und Vernichtung von Pflanzenschädlingen.** (Nr. 175 422. Kl. 45.)

Vom 15./4. 1903 ab. Josef Karl Lipp in Straßburg i. Els.)

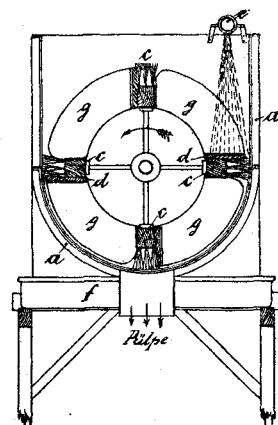
**Patentanspruch:** Verfahren zur Bekämpfung und Vernichtung von Pflanzenschädlingen tierischer oder pflanzlicher Natur, gekennzeichnet durch die Behandlung der Pflanzen mit einer Lösung eines Pikrinsäurekalkgemisches in Wasser. —

Der Kalkzusatz bewirkt, daß die pflanzenschädlichen Wirkungen der Pikrinsäure abgestumpft und die Pikrinsäurekristalle rascher und vollständiger aufgelöst werden. Zur Behandlung von Wurzelstücken und Ästen von Obstbäumen, Rosen usw. werden 1 kg Pikrinsäure und 100 g gebrannter Kalk in 100 l Wasser aufgelöst, für Blätter, Ranken und Früchte wird eine schwächere Pikrinsäurelösung benutzt. *Wiegand.*

## II. 13. Stärke und Stärkezucker.

**Apparat zum Auswaschen der Stärke aus Kartoffelreibsel, Maismaische oder dgl.** (Nr. 182 350. Kl. 89.) Vom 11./8. 1906 ab. Ferdinand Bing in Stavanger, Norwegen.)

**Patentanspruch:** Apparat zum Auswaschen der Stärke aus Kartoffelreibsel, Maismaischen oder dgl., bestehend aus einer halbzylindrischen Siebmulde, an horizontaler Achse rotierenden Bürsten und einer Förschnecke, dadurch gekennzeichnet, daß an den Bürsten Leisten oder Bretter (d) parallel der Längsachse angeordnet sind, welche das Auswaschgut mitnehmen, es in horizontaler Lage unter die übliche Brause bringen und schließlich nach der anderen Seite schleudernd umwenden. —



Der vorliegende Apparat hat vermöge der Anordnung von Brettern vor den Bürsten den Vorteil, daß das Gut in der wagerechten Lage der Schaufeln direkt von den Strahlen einer Wasserbrause getroffen wird. Da das Auswaschen auf diesen harten Flächen erfolgt, so wird ein kräftiger Aufschließen der Zellen bewirkt und eine größere Ausbeute an Stärke ermöglicht. *Sch.*

**Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen.** (Nr. 180 830. Kl. 89k. Vom 29./3. 1906 ab. The Arabol Manufacturing Co. in Neu-York.)

**Patentanspruch:** Verfahren, Stärke in kaltem Wasser quellfähig zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke zunächst mit einem flüssigen, in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff oder mit flüssigen, in Wasser unlöslichen Derivaten von Kohlenwasserstoffen, z. B. mit Kohlenstofftetrachlorid, vermischt und ihr alsdann Ätzkali zugesetzt wird. —

Die erhaltene Stärke zerplatzt, sobald sie in Berührung mit Wasser kommt, und quillt leicht zu einer klebrigen Masse auf, die dem Tragantgummi ähnlich ist und wie dieser verwendet werden kann. Zur Herstellung einer neutralen Stärke mit ähnlichen Eigenschaften wird nach Zusatz des Kohlenstofftetrachlorids oder dgl. eine entsprechende Menge organischer Säure zugesetzt und erst später das Ätzkali zugefügt. Das Kohlenstofftetrachlorid usw. kann erforderlichenfalls abdestilliert und wieder benutzt werden. In manchen Fällen, z. B. für die Herstellung von Klebemitteln für Wachspapier oder dgl. ist dagegen das Verbleiben der Kohlenwasserstoffe usw. in dem Produkt erwünscht. Ältere Verfahren, bei denen die Stärke in wasserlöslichen Stoffen suspendiert war, erforderten umständliche Nachbehandlungen zur Entfernung der Zusätze und waren daher teuer.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke.** (Nr. 182 558. Kl. 12o. Vom 14./2. 1903 ab. Firma

Wm. W o t h e r s p o o n in Paisley [Schottl.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines in kaltem Wasser nur spurenweise, beim Kochen mit Wasser aber leicht löslichen Produktes, dessen Lösung nach dem Erkalten klar und flüssig bleibt, dadurch gekennzeichnet, daß trockene Stärke mit einer Monocarbonsäure unter Ausschluß von Wasser erhitzt wird. —

Das Verfahren unterscheidet sich von den früher bekannten dadurch, daß es nicht auf Hydrolyse beruht, wenn auch die chemischen Vorgänge noch nicht vollkommen feststehen. Es scheint, daß in gewissem Umfange Säurereste eintreten, die vielleicht, wenigstens zum Teil, bei den Waschoperationen wieder abgespalten werden. Das Produkt unterscheidet sich von gewöhnlicher Stärke kaum im Aussehen, ist in siedendem Wasser vollständig klar löslich, und die Lösung gelatinisiert nicht. Beim Eintrocknen hinterläßt sie ein durchsichtiges zähes Häutchen, so daß die Stärke als Ersatz für Gelatine, Casein u. dgl. benutzt werden kann.

*Karsten.*

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

**Adolf Baeyer.** Über die Grignardsche Reaktion. (Ber. Berichte 38, 2759—2765. 30./9. [31./7.] München.)

Dem Verf. ist es gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, das gestattet, nicht nur wie bisher die Halogenbenzole, sondern auch Halogenaniline mit Magnesium in Reaktion zu bringen und auf diese Weise die amidierten Arylmagnesiumhalogenide,

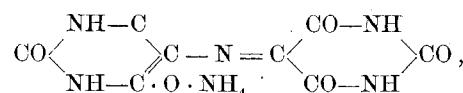
z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{J}$ , zu erzeugen. Die Aktivierung des an sich mit Halogenanilinen nicht reagierenden Mg bewirkte Verf. dadurch, daß er das fein verteilte Mg vor dem Zusammenbringen mit Äther mit einem dünnen Überzug von  $\text{MgJ}_2$  versieht. Die entsprechenden Mg-Derivate wurden dargestellt mit o-, m- und p-Jodanilin und Dimethyl-anilin. Es zeigte sich, daß die o-Verbindungen am leichtesten reagieren und prachtvoll kristallisierende Produkte liefern. Zur Kohlenstoffkondensation (Bildung von Di- und Triphenylmethanderivaten) eignen sich nur die dialkylierten Mg-Verbindungen. Dargestellt wurden auf diese Weise das Tetramethyl-o-diamidobenzophenon und alkylierte Mono-, Di- und Triamidotriphenylcarbinole, Verbindungen, die sämtlich ausgezeichnet krystallisieren.

*Bucherer.*

**Richard Möhlau und Hans Litter.** Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure.

(J. prakt. Chem. 73, 449—472. 19./5. 1906. Dresden.)

Für das Murexid, das  $\text{NH}_4$ -Salz der Purpursäure, sind verschiedene Formeln aufgestellt worden. Verff. haben es sich zur Aufgabe gemacht, eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zu treffen. Hierbei sind sie zu dem Ergebnis gelangt, daß die Formel



die auch von Slimmer und Stieglitz, sowie von Pilotty in Betracht gezogen worden ist, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß also das die beiden Sechsringe verbindende N terciär und nicht sekundär ist. Verff. schließen dies daraus, daß die Synthese eines am mittleren N alkylierten Murexids, ausgehend von einem alkylierten Uramil, sich nicht verwirklichen ließ, indem, wie aus Uramil selbst, das gewöhnliche Murexid entstand. Das Gleiche war der Fall bei dem Versuche einer Synthese eines Alkylmurexids aus Alloxan, Alloxantin + Alkylaminsalzen. Es entstand lediglich das Alkylaminsalz der gewöhnlichen Purpursäure. Von Interesse sind die Spaltungsversuche, die Verff. am Murexid und an der Purpursäure ausgeführt haben, und aus denen hervorgeht, daß die Zersetzung des Murexids je nach den Spaltungsbedingungen in verschiedenem Rhythmus verläuft, und daß die freie Purpursäure schon durch Wasser in der Kälte glatt in Uramil und Alloxan zerfällt. Auffallend ist die Entstehung alkylierter Uramile durch Spaltung von Alkylaminsalzen der Purpursäure. (Vgl. im übrigen d. Original.)

*Bucherer.*

**Herbert Drake Law und Frederick Mollwo Perkin.** Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen. (J. Chem. Soc. 91, 258—263 [1907].)

Die Autoren haben Bleisuperoxyd und Mangandioxyd in 50%iger Schwefelsäure, ferner Chromylchlorid und Ammoniumpersulfat in 4-n. Schwefelsäure als Oxydationsmittel für Kohlenwasserstoffe studiert. Beim Persulfat konnte nur durch Zusatz eines Katalysators — Silbersulfat — Oxydationswirkung hervorgerufen werden. Alkohole konnten nur in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden;

mmerhin deutet ihre Anwesenheit darauf hin, daß höchstwahrscheinlich der Alkohol das erste Produkt der Oxydation ist und aus ihm durch weitere Oxydation der Aldehyd hervorgeht. Bei Oxydationen mit Persulfat tritt häufig beträchtliche Harzbildung auf. Die Anwendung von Chromylechlorid hat in einigen Fällen Bildung von chlorierten Produkten zur Folge. Im Vergleich mit elektrolytischer Oxydation stellen sich die Ausbeuten nach den verschiedenen Methoden wie folgt:

	Prozentuale Ausbeute an Aldehyd				
	Elektrolyt. Oxydation	Blei- peroxyd	Mangan- super- oxyd	Per- sulfate	Chro- myle- chlorid
Toluol	10—20	18—24	5	78	44
o-Xylol	25—30	28	38	—	65
p-Xylol	25—35	27,5	14,5	35—48	70—80
m-Xylol	10—15	20	—	44	60
Mesitylen	10—15	8,5	16	5,8	5,5
Pseudocumol	10—12	11	17	—	5
Cymol	10 Aldehyd 20 Alkohol	10	1	0,5	8

Schwalbe.

**K. Holdermann. Über den Einfluß von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Substitution aromatischer Kerne. (Berl. Berichte 39, 1250 bis 1258 [1906].)**

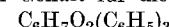
Bei der Sulfierung von Toluol und Benzoësäure ist Quecksilberzusatz ohne Einfluß auf das Verhältnis der entstehenden Isomeren. Bei der Sulfierung von Anilin bewirkt der Zusatz von Quecksilber Verkohlung, beim Sulfieren von  $\alpha$ -Naphthol wird das Verhältnis der Isomeren nicht geändert. — Ein Einfluß von Quecksilbersalzen oder anderen Katalysatoren war auch bei der Nitrierung des Toluols nicht zu erkennen. Bei der Nitrierung des Anthracinons und  $\beta$ -Methylanthrachinons üben Quecksilbersalze eine deutliche, nicht näher untersuchte Wirkung aus. Der Einfluß des Quecksilbers scheint sich also auf das Gebiet der Anthracinonderivate zu beschränken.

Schwalbe.

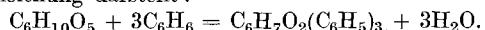
**A. Nastukoff. Über die Kondensation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den Kohlehydraten Cellulose und Glykose. (Mitt. a. d. techn. chem. Labor. d. Univ. Moskau. Z. f. Farbenind. 1907, 70.)**

Schon vor einigen Jahren (Z. f. Farbenind. 1902, 633) hatte Verf. über Einwirkung von Benzol auf Cellulose berichtet. Ebenso wie Benzol treten auch Toluol, Xylol, Pseudocumol mit der in Schwefelsäure gelösten Cellulose in Reaktion. — Die erhaltenen amorphen Reaktionsprodukte bezeichnet Verf. als „Desoxyne“. Sie sind in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich aber in Phenol auf und können daraus mit Wasser oder besser mit schwacher Natronlauge ausgeschieden werden. — Nach beendeter Reaktion gießt man die ganze Mischung nicht, wie Verf. früher angab, auf Eis, sondern in die fünffache Menge Wasser und destilliert das freie Wasser ab. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in leicht abtrennbarer und auszuwaschender Form ab. Auf diese Weise bereitete Produkte enthalten nur wenig Schwefel (ca. 0,43%); bei 100° beginnen sie sich zu zersetzen und unterscheiden sich damit von den Desoxynen, die nach der alten Methode hergestellt sind; diese nennt Verf.  $\beta$ -Desoxyne und jene  $\alpha$ -Desoxyne. Als quantitatives Beispiel führt Verf. an, daß 50 g schwef-

isches Filtrerpapier, in 500 ccm Vitriolöl gelöst, und 50 ccm Benzol ca. 45 g  $\beta$ -Phenyldesoxyn geben, wobei 10 ccm Benzol abdestilliert werden. „Die Desoxyne bilden keine Ester; bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung bei gewöhnlicher Temperatur bilden sie die entsprechenden einbasischen oder vielbasischen aromatischen Säuren. So erhielt Verf. bei der Oxydation des Phenyldesoxyns der Cellulose (sechsfache Menge 6%iger Chamäleonlösung) bis zu 45% Benzoësäure, bei der Oxydation des Tolyldesoxyns 20% Terephthalsäure, bei der Oxydation des Xylyldesoxyns (aus technischem Xylol) neben 4% Terephthalsäure bis zu 25% Trimellytsäure und bei der Oxydation des Pseudocumylidesoxyns die Pyromellytsäure (vorläufig nur ca. 2% des schwierigen Reinigens wegen). In allen diesen Fällen erhält man außerdem Kohlensäure und 15% Oxalsäure. Aus der Natur der erhaltenen aromatischen Säuren kann man schließen, daß der Celluloserest immer die Parastellung zu den Methylgruppen der aromatischen Kohlenwasserstoffe einnimmt, sonst hätte man andere Isomere der Phenocarbonsäuren bekommen müssen.“ Die Analyse des  $\beta$ -Phenyldesoxyns der Cellulose ergab, wenn man von den 0,43% Schwefel absieht, für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Zahlen, welche dem berechneten Gehalt für die Formel



entsprechen. „Das ist aber die Formel der Cellulose in der alle drei Hydroxyle (vgl. z. B. die Formel von Green [Z. f. Farbenind. 1904, 97 u. 309]) mit drei Phenylen ersetzt sind, wie es folgende Gleichung darstellt:



Solche Darstellung steht im Einklang mit allen bisher bekannten und oben angedeuteten Eigenschaften des Phenyldesoxyns der Cellulose, ebenso wie andere Desoxyne.“ Bei der Oxydation des Phenyl-desoxyns der Cellulose mit ganz verd. Salpetersäure erhält man 5% Benzaldehyd und noch ein amorphes Reaktionsprodukt von roter Farbe, das in Alkohol und Ätzkali löslich ist. Außer Betracht läßt Verf. eine ganze Reihe von amorphen Derivaten, die man bei der Einwirkung der sauren oder alkalischen Oxydationsmittel ebenso wie bei der Kalischmelze erhält. Alle diese Derivate sind amorph, von schwach gelblicher bis tiefroter Farbe, enthalten mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff und lösen sich in Alkohol und Ätzalkalien mit schwarzer oder roter Farbe auf. — Phenyldesoxyn der Cellulose verbindet sich mit Phenylhydrazin zum Hydrazon oder Osazon, das ca. 1,80% Stickstoff enthält. Ebenso wie Cellulose verhält sich die Glykose, deren  $\beta$ -Phenyldesoxyn im Mittel 84% Kohlenstoff, 6,28% Wasserstoff und 0,78% Schwefel enthält. Nach Ansicht des Verf. liegt ein Glykosan vor, in dem 3 Hydroxyle mit 3 Phenylen ersetzt sind. Alle Eigenschaften der  $\beta$ -Phenyldesoxyne der Cellulose und der Glykose, so weit bis jetzt bekannt, stimmen überein. Die Untersuchung des Phenyl-desoxyns der Glykose ist aber noch nicht beendet, sondern wird vom Verf. fortgesetzt. Die beschriebene Reaktion kann mit vollem Recht eine allgemeine genannt werden. Sie ist anwendbar einerseits für Benzol und seine Homologen und andererseits für verschiedene Kohlehydrate, wie Cellulose und Glykose. Damit ist eine neue und völlig un-

erwartete chemische Funktion der beiden letzteren in den Vordergrund getreten. Gleichzeitig aber kann diese Reaktion eine praktische Bedeutung erlangen, wie das z. B. die Bereitung der Trimellytsäure oder Pyromellytsäure zeigt, von denen die letztere Säure ein erwünschtes Material für die Farbenindustrie vorstellt (vgl. z. B. E p h r a i m , Berl. Berichte 34, 2780.)

*Max Lummerzheim.*

**Otto N. Witt und Alfred Utermann. Ein neues Nitrierungsverfahren.** (Berl. Berichte 39, 3901 bis 3905 [1906].)

Wird Acetanilid in Eisessiglösung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel mit Salpetersäure nitriert, so entstehen auf 1 Teil Paraverbindung 3 Teile Orthoverbindung, während die Nitrierung mit Salpetersäure allein vorzugsweise Paranitracetanilid liefert. *Schwalbe.*

**Francis Francis. Über Benzoylnitrat, ein neues Nitrierungsmittel.** (Berl. Berichte 39, 3798 bis 3804 [1906].)

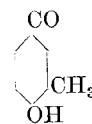
Findet die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Silbernitrat bei Temperaturen von etwa — 15° statt, so entsteht Benzoylnitrat als schweres, hellgelbes Öl. Das Benzoylnitrat wird durch Feuchtigkeit rasch in Benzoësäure und Salpetersäure zersetzt; beim Erhitzen entsteht Benzoësäureanhydrid, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Es ist als gemischtes Anhydrid der Benzoësäure und Salpetersäure aufzufassen. Beim Aufbewahren entsteht neben Benzoësäure-anhydrid m-Nitrobenzoësäure, nur in Spuren; aus einer Nitrobenzollösung des Präparates scheidet sich aber allmählich — im Verlauf von 6 Monaten ca. 60% — m-Nitrobenzoësäure ab. Analog wie Benzoylnitrat lassen sich m-Nitrobenzoylnitrat und Butyrylnitrat erhalten. Das Benzoylnitrat ist unter ev. Verdünnung mit Tetrachlorkohlenstoff ein gutes Nitrierungsmittel. Thiophen liefert z. B. Mononitrothiophen in fast theoretischer Ausbeute, aus Äthylalkohol entsteht Äthylnitrat. Auf primäre aromatische Amine wirkt Benzoylnitrat wie das Benzoylchlorid. Einige sekundäre aromatische Amine liefern Nitramine, analoge Derivate der Fettreihe substituierte Benzamide, aromatische Kohlenwasserstoffe werden in normaler Weise nitriert. Brombenzol und Benzoylchlorid liefern Nitroprodukte nur in Spuren. Phenol liefert o- und p-Nitrophenol; ersteres in überwiegender Menge, Anisol und Phenetol ergeben in fast theoretischer Ausbeute die o-Nitroderivate. Aus den an zahlreichen anderen Verbindungstypen erhaltenen Resultaten geht hervor, daß Benzoylnitrat nur selten als Oxydationsmittel wirkt (Thiophenol-Diphenyldisulfid, Hydrazobenzol-Azobenzol). Es erlaubt Nitrierung bei völligem Wasserausschluß auszuführen. Dies ist mit der Diacetylorthosalpetersäure nicht möglich, da diese während der Reaktion aus ihrem Molekül Wasser abspaltet.

*Schwalbe.*

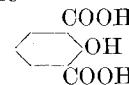
**C. Graebe und Hermann Kraft. Über Oxydations-schmelzen.** (Berl. Berichte 39, 794—802 [1906].)

Durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, kann die oxydierende Wirkung schmelzenden Alkalis wesentlich gesteigert werden. Die Ausbeuten an den Endprodukten sind fast durchweg höher als beim Schmelzen ohne Oxydationsmittel. So liefert o-Kresol bis zu 86% Salicylsäure. Auch p-Kresol reagiert leicht bei ca. 200—210°,

während m-Kresol höhere Temperatur und längeres Schmelzen erfordert. Aus 1, 3, 4-Xylenol



kann in sehr guter Ausbeute 4-Oxyisophthalsäure erhalten werden. p-Toluylsäure liefert quantitativ Terephthalsäure; aus der o-Kresotinsäure entsteht 2-Oxyisophthalsäure



in sehr guter Ausbeute (87%). *Schwalbe.*

**Th. Weyl. Reduktionen mit amorphem Phosphor.**

(I. Berl. Berichte 39, 4340—4343 [1906].)

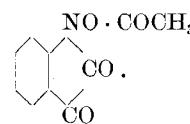
(II. Berl. Berichte 40, 970—974 [1907].)

Wasser und Phosphor reduzieren Nitrobenzol zu Anilin. Phosphor und Alkali erzeugen als ein schwaches Reduktionsmittel die Zwischenprodukte der Reduktion zwischen Nitrobenzol und Anilin: Azoxybenzol, Hydrazobenzol und Azobenzol neben Phenolen. Phosphor geht in phosphorige Säure über.

*Schwalbe.*

**Gustav Heller. Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe.** (Berl. Berichte 39, 2339—2346 [1906].)

Bei der Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen nebeneinander anscheinend als molekulares Gemenge das salzsaure Salz des o-Dihydroxylaminomandelsäurenitrils (I) und das Chlorhydrat des Hydroxylaminomandelsäurenitrils (II). Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht aus I die o-Nitrosomandelsäure, die in Anthroxansäure übergeht. Aus II wird beim Erhitzen mit Salzsäure Isatin, aus I mit Essigsäure-anhydrid neben Isatin N-Acetoxyisatin



*Schwalbe.*

**Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig. Über die Reduktion aromatischer o- und p-Dinitroverbindungen.** (Berl. Berichte 39, 2526—2532. Direkte Einführung von Aminogruppen in den Kern aromatischer Nitrokörper. (Berl. Berichte 39, 2533—2542 [1906].)

Bei der Reduktion von o- und p-Dinitrobenzol mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriummethylat entstehen Alkalisalze von diaci-Dihydronitrobenzolen. Durch Einwirkung von Säuren oder Brom gehen sie in Nitronitrosobenzole über. Beim m-Dinitrobenzol bewirkt Hydroxylamin Bildung von m-Dinitro-m-phenylen-diamin in nahezu theoretischer Ausbeute. Dieser letztgenannte Stoff entsteht auch leicht aus 2,4-Dinitroanilin. Aus 2-Nitronaphthalin kann das 2-Nitro-1-naphthylamin in einer Ausbeute von ca. 80% erhalten werden. Die Amidogruppe tritt, entgegen der allgemeinen Regel, in o- oder p-Stellung zu den Nitrogruppen.

*Schwalbe.*

**G. Blume und H. Klöffler. Notiz über eine einfache Reindarstellung von Monoäthylanilin aus tech-**

**nischem Monoäthylanilin.** (Berl. Berichte **38**, 3276. 21./10. [1./10.] 1905. München.)

Verff. haben durch Mischen von 97 g technischem Monoäthylanilin (ca. 85%ig) mit 65 ccm konz. HCl und weiteres Einleiten von gasförmiger HCl 101 g trocknes Chlorhydrat erhalten, das nach der Zersetzung mit Natronlauge und dem Übertreiben mit Wasserdampf, Trocknen und Destillieren sich als reines Monoäthylanilin erwies, was durch das Acetylprodukt nachgewiesen wurde. *Bucherer.*

**Heinrich Goldschmidt und Robert Bräuer. Über Anilidbildung.** (Berl. Berichte **39**, 97—108 [1906].)

Werden Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure) in einem großen Überschuß einer Anilinbase gelöst und auf 100° erhitzt, so verläuft die Anilidbildung als Reaktion zweiter Ordnung. Wird der Lösung der Fettsäure noch eine zweite stärkere Säure, die selbst der Anilidbildung unfähig ist, wie Pikrinsäure oder Bromwasserstoffsäure, zugesetzt, so wird die Reaktion beschleunigt, und der Reaktionsverlauf nähert sich deutlich dem einer Reaktion erster Ordnung. Es besteht Analogie zwischen den Gesetzen der Anilin- und Esterbildung. — Bei den Butter-säuren reagiert die normale Säure beträchtlich schneller als die Isosäure; Bildung des o-Toluids erfolgt langsamer als die des Anilids. Ameisensäure reagiert bei 100° so schnell, daß die Umsetzung in wenigen Minuten vollendet ist. Der Zusatz von Pikrinsäure wirkt bei der Ameisensäure im anderen Sinne als bei den höheren Homologen. Die Pikrinsäure übt nur dann beschleunigende Wirkung, wenn ihre Konzentration nicht unter der der Ameisensäure liegt. *Schwalbe.*

**J. Bishop Tingle und F. C. Blanck. Die Nitrierung des Anilins und gewisser Derivate desselben.** (Am. Chem. J. **36**, 601—610 [1906].)

Die Autoren kündigen eine ausführliche Untersuchung über den genannten Gegenstand an. Direkte Einwirkung von Salpetersäure (50,71—75,33%) hat ihnen einen bei 0° beständigen rosafarbenen Stoff geliefert, der durch Wasser oder Anilin entfärbt wird. Weiterer Säurezusatz bewirkt Teerbildung und Verkohlung. Verkohlung ist offenbar auf lokale Überhitzung zurückzuführen, die sich bei Berührung von Anilinnitrat mit Salpetersäure nicht vermeiden läßt, wohl aber bei Verwendung von Schwefelsäure, die im Vergleich zur Salpetersäure ein indifferentes Lösungsmittel ist. Die Versuche mit substituiertem Anilin ergaben, daß die Stellung der eintretenden Nitrogruppe sowohl von der Art der neben der Salpetersäure anwesenden Säure als auch von den Substituenten der Amidogruppe abhängt. *Schwalbe.*

**A. F. Hollemann und C. H. Sluiter. Über die Nitrierung des Acetanilids.** (Recueil. trav. chim. Pays-Bas **25**, 208—212.)

Verff. haben prüfen wollen, welchen Einfluß die verschiedenen Reaktionsbedingungen bei der Nitrierung des Acetanilids ausüben, insbesondere hinsichtlich der Bildung von Nebenprodukten. Mit  $\text{HNO}_3$ , spez. Gew. 1,46 und bei 0° erhält man fast reines p-Nitroprodukt, bei Anwendung höherer Konzentrationen entsteht auch die Dinitroverbindung, deren Menge unter Umständen sehr beträchtlich sein kann. Die o-Nitroverbindung entsteht nur in geringer Menge, wenn man bei etwas er-

höter Temperatur arbeitet und die Nitrierung sofort unterbricht, wenn sie heftig wird. Verff. haben des Vergleichs halber die beiden Mononitroacetanilide aus den entsprechenden Nitroanilinen durch Acetylieren dargestellt und etwas abweichende Schmelzpunkte von den in der Literatur angegebenen gefunden. Die Versuche über den Einfluß der Zeitdauer der Nitrierung zeigten, daß längere Einwirkung der  $\text{HNO}_3$  die Entstehung des 2,4-Dinitroacetanilids begünstigt. *Bucherer.*

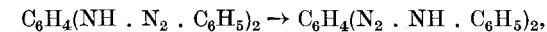
**J. J. Blanksma. Über die Einführung von Halogenatomen in den Benzolkern während der Reduktion nitrierter aromatischer Stoffe.** (Recueil trav. chim. Pays.-Bas **25**, 365—372 [1906].)

Nitrierte aromatische Stoffe liefern häufig bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure o- und p-halogen-substituierte Amidoverbindungen. Hohe Temperatur und Salzsäureüberschuß begünstigen diese Nebenreaktion. Als Zwischenprodukt scheinen aus Arylhydroxylaminen Arylchloramine zu entstehen, die sich in halogenisierte Amidoverbindungen umlagern. Zuweilen werden jedoch auch bei der Reduktion Kernhalogenatome eliminiert.

*Schwalbe.*

**Leo Vignon. Diazoverbindungen aus Diaminen.** (Bll. soc. chim. Paris **35**, 126—129. Febr. 1906.)

Verf. hatte zunächst vergeblich versucht, die Diazoamidoverbindungen aus den tetrazotierten Phenylendiaminen und z. B. Anilin zu erhalten, entsprechend der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , und hat dann, mit der Möglichkeit einer Wanderung rechnend oder einer Umlagerung



Benzoldiazoniumchlorid auf die verschiedenen Phenylendiamine einwirken lassen. Aus o-Phenyldiamin erhielt er einen sehr zersetzbaren, harzigen Körper von noch nicht sicher erkannter Konstitution; aus m-Phenyldiamin entstand Chrysoidin (daneben wohl ohne Zweifel auch der entsprechende Disazofarbstoff). Aus p-Phenyldiamin konnte infolge der rasch eintretenden Zersetzung des Benzoldiazoniumchlorids überhaupt kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Verf. weist zum Schluß hin auf das wesentlich verschiedene Verhalten des Benzidins und seiner Tetrazooverbindung (s. d. Ref. in dieser Z. **20**, 1378 [1907]). *Bucherer.*

**E. Noëting und M. Battegay. Über den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituierten Diazoniumsalzen.** (Berl. Berichte **39**, 79—86 [1906].)

Unter dem Einfluß von Diazogruppen kann die Bindung von Halogen-, Nitro- und Sulfogruppen an den Benzolkern derart gelockert werden, daß diese schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Diazophenolen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Notwendige Bedingung der Ersatzfähigkeit ist die Gegenwart elektronegativer Atome oder Atomgruppen. — Die Autoren haben folgende Verbindungen untersucht: 2, 5, 6-Trichloranilin-3-sulfosäure, aus der sich nach Diazotierung durch Zugabe von Natriumbicarbonat oder -acetat zur Lösung dichlordiazophenolsulfosaures Natrium gewinnen läßt. Kuppelt man dieses mit  $\beta$ -Naphthol und reduziert, so entsteht die 3,6-Dichlor-2-amido-phenol-4-sulfosäure. Ganz analog verhält sich die 2, 4, 6-Tribromanilin-4-sulfosäure. Bei der 2,5-Di-

chloranilin-4-sulfosäure findet nur teilweiser Ersatz von orthoständigem Halogen durch Hydroxyl statt, ähnlich verläuft die Einwirkung von Natriumbicarbonat resp. -acetat auf diazotierte o-Chloranilin-p-sulfosäure. Bei der o-Nitranilin-p-sulfosäure wird dagegen glatt diazophenolsulfosaures Salz gebildet.

— Die aus den Diazophenolen durch Kuppelung erhaltenen Farbstoffe sind typische Orthoamidophenolabkömmlinge: sie sind empfindlich gegen Alkalien und lassen sich chromieren. Durch letztere Operation entstehen echte (auch alkaliechte) Farbstoffe.

Schwalbe.

**Carl Schwalbe.** Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids. Herrn John

Cannell Cain zur Entgegnung. (Berl. Berichte 38, 3071—3076. 30./9. [14./8.] 1905.

Darmstadt.)

Verf. tritt den Ausführungen Cains entgegen und beschreibt eine genaue Methode zur Bestimmung des Gehalts der Diazolösung an kupplungsfähiger Substanz, die nach seiner Ansicht der Bestimmung des freien N vorzuziehen ist. Er hält seine früheren Behauptungen aufrecht, wonach die Beständigkeit der Lösungen des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids verringert wird 1. durch den Gehalt an freier  $\text{HNO}_2$ , 2. durch hohe Konzentration der Lösung, 3. durch Abwesenheit von Mineralsäuren (also z. B. wenn man die mineralsaure Lösung mit Na-Aacetat versetzt), 4. durch die Einwirkung des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes. Dagegen wirkt günstig der Zusatz von Mineralsalzen.

Bucherer.

**J. Houben.** Über ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen. (Berl. Berichte 39,

1736—1753. 12./5. [30./4.] 1906. Vgl. D. R.-P. 162 863. Vgl. diese Z. 19, 446 [1906]. Berlin.)

Um die Ester empfindlicher, tertiärer oder ungesättigter Alkohole darzustellen, die bei Anwendung der gewöhnlichen Esterifizierungsverfahren sich zersetzen, wandte Verf. folgendes Verfahren an: Er ließ auf ein beliebiges Halogenalkyl, anfänglich Br- und J-Methyl bzw. -Äthyl, Mg einwirken, gab nach vollendetem Umsetzung den betr. Alkohol in Ätherlösung hinzu, ließ in der Kälte mehrere Stunden stehen und gab dann, ebenfalls in Ätherlösung, das Säureanhydrid (oder auch das -chlorid) zu.



Bei dem einfacheren primären Alkoholen konnten die entsprechenden Fettsäureester in befriedigender Ausbeute erhalten werden, obwohl bei der Fraktionierung ziemliche Verharzung der Destillate auftrat. Bei den leicht zersetzbaren Terpenalkoholen dagegen konnte der Estergehalt des Reaktionsproduktes nicht über 84—85% gebracht werden, auch war die Verharzung infolge der Anwesenheit halogenhaltiger Verunreinigungen größer. Bei derartigen Alkoholen führte die Anwendung von Organomagnesium chloriden, insbesondere von Benzyl-MgCl, zum Ziel; auch  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$  ließen sich mit Erfolg anwenden, nur muß bei diesen die Umsetzung zwischen Mg und Halogen-chlorid durch wenig jod- und bromfreies Benzyl-Mg-Chlorid angeregt werden. Nach diesem Verfahren wurden aus Terpineol und Linalool, zwei sehr empfindlichen Terpenalkoholen, die Essigsäure- und Propionsäureester rein (95—100%ig)

und in befriedigender Ausbeute gewinnen. Ebenso ließ sich das in Äther unlösliche Terpin in ein Diacetat umwandeln, das vor Jahren von Oppenheim nur unrein, als Gemenge mit seinen Zersetzungspprodukten Dipenten, Essigsäure und Terpinylacetat, erhalten war.

Rochussen.

**Giuseppe Oddo und Ernesto Puxeddu.** Reduktion der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazin. (Berl. Berichte 38, 2752—2755. 30./9. [12./7.] 1905. Cagliari.)

Verff. haben gefunden, daß Phenylhydrazin vorsätzlich geeignet ist, um Oxyazokörper reduzierend zu spalten, während die sonst üblichen Reduktionsmittel leicht zu Nebenreaktionen Veranlassung geben. Die Ausbeuten sind ziemlich gut, und die Reduktionsprodukte (p-Aminophenol und seine Derivate) lassen sich leicht reinigen. Erprobt wurde das Verfahren an Azofarbstoffen aus Eugenol, p-Kresol, Carvacrol und Phenol.

Bucherer.

**J. Bishop Tingle und L. F. Williams.** Acylderivate von o- und p-Aminophenol. (Am. Chem. J. 37, 51—71 [1907].)

Die Verff. stellten eine Anzahl neue und bekannte mono- und disubstituierte o- bzw. p-Aminophenole dar, indem sie mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion Benzoyl-, m- und p-Nitrobenzoyl und Phenylsulfonylreste einführen; p-Aminophenol gab nur das Monophenylsulfonderivat. Versuche zur Darstellung von Triacylderivaten verliefen ergebnislos.

Kaselitz.

**P. Juillard.** Über einige Nitrodiphenylamine. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 33, 1172—1190 [1905]. Lyon.)

Verf. hat sich vor einiger Zeit mit der Untersuchung der Produkte beschäftigt, die bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf das Orange IV (= Sulfanilsäurediazido-Diphenylamin) entstehen. Gemäß den neuerdings auch von Schmidt bestätigten Erfahrungen tritt bei der Nitrierung mit starker  $\text{HNO}_3$  sehr leicht eine Spaltung der Azoverbindung ein, worauf die einzelnen Spaltstücke weiterhin der Nitrierung unterliegen. In der vorliegenden Arbeit wendet sich der Verf. ausschließlich der Untersuchung der Diphenylaminderivate zu. Außer den bereits bekannten Verbindungen hat er verschiedene neue oder bisher nur in unreinem Zustande erhaltene Nitrodiphenylamine isolieren können, deren Darstellung und Eigenschaften eingehender von ihm beschrieben werden. Bucherer.

**Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen.** (Nr. 179 179. Kl. 22f. Vom 28./5. 1903 ab. Gottfr. Wegelin in Kalscheuren. Zusatz zum Patente 127 467 vom 29./10. 1899).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer und anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Verbrennung der gasförmigen Destillate mit oberhalb der Destillationsmaterialien erfolgender Zufuhr von Verbrennungsluft nach Patent 127 467, dadurch gekennzeichnet, daß unter Fortfall einer besonderen Wärmequelle die strahlende Hitze des oberhalb des Flüssigkeitsspiegels verbrennenden Gas- und Luftgemisches nutzbar gemacht und die Destillationsflüssigkeit durch Einblasen eines unter Spannung stehenden, gegebenenfalls angewärmten Gases, wie Kohlensäure oder



von Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß das Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur mit wässriger Salzsäure gemischt und im Autoklaven während längerer Zeit auf eine Temperatur von 105 bis 140° unter Druck erhitzt wird. —

Der durch die wässrige Salzsäure eingeführte Wasserzusatz verhindert die Bildung von Dichlorhydrin vollkommen, während andererseits der Druck von etwa 1 Atm. genügt, um die Reaktion im gewünschten Sinne in sehr guter Ausbeute durchzuführen.

Oettinger.

#### Verfahren zur Darstellung gechlorter Amidine.

(Nr. 178 299. Kl. 12o. Vom 6./8. 1905 ab.  
Badische Anilin- und Soda fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Amidinen mit zwei zu den Stickstoffatomen orthoständigen Chloratomen, dadurch gekennzeichnet, daß man die o-Nitroacylamidoverbindungen des α-Trichlorbenzols und des β-Tetrachlorbenzols sowie die Alkylverbindungen dieser Körper reduziert und die neben den Amidinen entstehenden Acyl-diamine eventuell unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel durch Erhitzen in die Amidine überführt. —

Nach dem Verfahren werden zum ersten Male Amidine, welche zwei zu den Stickstoffatomen orthoständige Chloratome enthalten, aus den entsprechenden o-Nitroacylamidoverbindungen erhalten. —

Oettinger.

#### Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen

Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure. (Nr. 180 087. Kl. 12o. Vom 6./5. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphorfreien Jodwasserstoff verwendet. —

Für die Verwendung der Monojodfettsäuren in der Heilkunde war es wichtig, die Bildung phosphorhaltiger Produkte zu vermeiden. Das ist nur möglich durch Verwendung von Jodwasserstoff, der frei von Phosphorverbindungen ist, der also nicht nach dem üblichen Verfahren aus Jod, Phosphor und Wasser dargestellt ist. Man verwendet für den Zweck am besten eine konz. Eisessiglösung von Jodwasserstoff, der aus Jod und Copoiaöl dargestellt ist, und schüttelt damit die ungesättigte Säure vorteilhaft unter gelindem Erwärmen, bis sie mit Jodwasserstoff gesättigt ist. Die Reaktion geht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmung begünstigt. Die entstandene Jodfettsäure wird durch Waschen mit Wasser und etwas schwefliger Säure von Jod und Essigsäure befreit und kann dann direkt zur Darstellung der medizinisch wichtigen Salze verwendet werden.

Oettinger.

#### Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material.

(Nr. 177 173. Kl. 12o. Vom 17./1. 1905 ab. The California Products Company in New York [V. St. A.].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von

Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man das calciumtartrathaltige Material mit einer heißen sauren Lösung von Oxalsäure oder Oxalaten in Gegenwart von Kaliumsalzen behandelt. —

Jedes unreine weinsäurehaltige Material, wie roher Weinstein oder Trester usw., können nach vorliegendem Verfahren behandelt werden. Das Rohmaterial wird mit Oxalsäure und viel Wasser behandelt, die Mischung dann etwa 1 Stunde gekocht, wobei die Oxalsäure auf das Calciumtartrat unter Bildung von unlöslichem Calciumoxalat einwirkt und die Weinsäure frei wird, welche dann durch Chlorkalium oder andere Kaliumsalze an Kali gebunden wird. Es entsteht Kaliumbitartrat, wenn die Lösung sauer gehalten wird. Wenn nötig, kann das Ansäuern mit Salzsäure geschehen.

Wiegand.

#### Verfahren zur Gewinnung von Cyan aus Gasen.

(Nr. 178 635. Kl. 26d. Vom 14./5. 1905 ab.  
Walter Field in Hönningen a. Rh.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Cyan aus Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Absorption des Gases dienende Eisenverbindung vor oder nach Zusatz des basischen Absorptionsmittels mit einer solchen Menge eines Ferrocyanids der Erdalkalien, der Erdalkalien, der Magnesia, des Ammoniaks oder eines dieser Basen ebenso Eisen enthaltenden Ferrocyanidoppsalzes versetzt, daß das gesamte Eisen an Cyan gebunden wird, ehe die Absorptionsmittel mit dem cyanhaltigen Gase in Berührung kommen, zum Zwecke, bei Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen die Bildung von Eisensulfid zu vermeiden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die frisch in dem Cyanwaschprozeß einzuführende Eisenverbindung mit einer solchen Menge bereits zum Waschen von cyanhaltigem Gas benutzter Lauge oder Schlamm mischt, daß das gesamte Eisen der frisch zugeführten Eisenverbindung an Cyan gebunden wird. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Gewinnung des Cyans aus Gasen wird die als Reinigungsmasse dienende Eisenverbindung durch die Einwirkung des im Gase vorhandenen Schwefelwasserstoffs größtenteils in Eisensulfid übergeführt. Infolge dieses Umstandes verläuft die Cyanabsorption in vielen Fällen nur sehr langsam. Es hat sich gezeigt, daß man die Bildung des in diesem Sinne schädlich wirkenden Eisensulfids fast vollständig vermeiden kann, wenn man die Eisenverbindung, ehe sie mit Schwefelwasserstoff zusammenkommt, mit einem der genannten Ferrocyanide behandelt, wodurch das in diesen Salzen an die Base gebundene Cyan mit dem frisch zugeführten Eisen in Verbindung tritt.

Wiegand.

#### Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden.

(Nr. 176 080. Kl. 12k. Vom 1./6. 1905 ab.  
Dr. Otto Schmidt in Bonn a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden, darin bestehend, daß man Nitride von Erdalkalimetallen, im besonderen Magnesium- oder Calciumnitrid mit Alkalicarbonat und Kohle erhitzt, oder daß man über erhitzte Gemische von Metallen der Erdalkaligruppe mit Kohle und Alkalicarbonat Stickstoff leitet. —

Die bisherigen Verfahren zur Überführung von Luftstickstoff in Cyankalium beruhen fast alle auf der Benutzung oder intermediären Bildung von Carbiden. Die Einwirkung von Stickstoff auf ein solches Cyanidbildungsgemisch verläuft aber sehr träge. Das vorliegende Verfahren dagegen verläuft glatt und mit guter Ausbeute. Es ist dabei nicht nötig, das Nitrid vorher zu isolieren. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe.** (Nr. 181 508. Kl. 12k. Vom 17./I. 1906 ab. Ch e m i s c h e F a b r i k „S ch l e m p e“ G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen aus Schlempe unter Vergasung der letzteren und Überhitzen der gewonnenen Gase, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke einer wesentlichen Erhöhung der Cyanausbeute den bei der Vergasung ausfallenden Teer in einen Ofen bringt, dort verschwelen läßt und das dabei entweichende Gemisch von Gasen und Dämpfen zum Zwecke ihrer Cyanisierung hoch erhitzt, und zwar vorteilhaft in den zum Hocherhitzen der Schlempe-gase dienenden Überhitzern.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwelprodukte des Teers in die Überhitzer einer in Betrieb befindlichen Wassergasanlage leitet, in denen sie sich dem Wassergas zumischen, wobei ihr Stickstoff samt dem des Wassergases cyanisiert wird, während die weiterhin von ihnen mitgeführten Kohleverbindungen das Wassergas carburierten. —

Das Wesen der Erfindung kennzeichnet sich im allgemeinen durch die Cyanisierung des im Teer der Schlempe enthaltenen Stickstoffes.

*Oettinger.*

**Verfahren der Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.** (Nr. 180 120. Kl. 12p. Vom 31./3. 1905 ab. Dr. Giulio Nardelli und Dr. Vincenzo Paolini in Rom.)

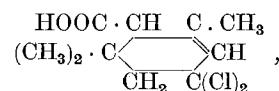
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, darin bestehend, daß man zu einer wässrigen gesättigten Lösung der freien Base rauchende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 setzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur Trockne eindampft und den Rückstand mit einem kalten Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther auswäschte. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von 4-Cyklogermanumsäure (1, 3, 3-Trimethylecylohexen [4]-carbon-säure [2]).** (Nr. 175 587. Kl. 12o. Vom 25./5. 1905 ab. Dr. Georg Merling in Frankfurt a. M.)

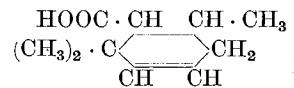
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von 4-Cyklogermanumsäure (1, 3, 3-Trimethylecylohexen [4]-carbon-säure [2]) und deren Estern, darin bestehend, daß aus Isophoronecarbonsäureester und Phosphorpentachlorid zunächst Monochlordehydro-4,2,4-cyklogermanumsäureester hergestellt und dieser direkt oder nach vorhergehendem Verseifen mit Natrium oder Natriumamalgam behandelt wird. —

Aus den Isophoronecarbonsäureestern (Patent 148 080) bildet sich beim Behandeln mit Phosphor-

pentachlorid zunächst Dichlor-4,2-cyklogermanumsäureester,



der unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Mono-chlordehydro-4,2,4-cyklogermanumsäureester liefert. Dieser wird verseift und zu 4,4-Cyklogermanumsäure,



reduziert. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton leicht löslich, aus Essigäther oder Ligroin kristallisiert sie in glänzenden Prismen vom F. 102—102,5°. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder deren Derivaten.** (Nr. 175 295. Kl. 12o. Vom 30./7. 1903 ab. B a d . A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder von deren Derivaten, darin bestehend, daß man diese Verbindungen mit Mangansperoxydsulfat behandelt. —

Das Mangansperoxydsulfat (Patent 163 813) ist zur Oxydation von Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate in höherem Maße geeignet als eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, indem mit guter Ausbeute die entsprechenden Aldehyde und bei energischerer Einwirkung auch die Carbonsäuren erhalten werden, und zwar unter Bedingungen, wo Braunstein und Schwefelsäure noch kaum wirken. Dies war nicht vorauszusehen, da möglicherweise eine vollständige Verbrennung hätte eintreten können. Die erhaltene Mangansulfatschwefelsäure läßt sich leicht durch elektrolytische Oxydation wieder in Mangansperoxydsulfat überführen. Bei keinem der bisher beschriebenen Verfahren zur Oxydation mittels Manganverbindungen entsteht auch nur intermediär Mangansperoxydsulfat. Näher beschrieben ist die Oxydation von o-Nitrotoluol zu o-Nitrobenzaldehyd, von Toluol und Benzylalkohol zu Benzaldehyd, von Benzylchlorid zu einem Gemisch von Benzoësäure und Benzaldehyd.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine.** (Nr. 180 203. Kl. 12o. Vom 23./7. 1905 ab. B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenierter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen, darin bestehend, daß man die Alkalalisale der Acylverbindungen mit Halogenalkylen behandelt. —

Die Umsetzung erfolgt in glatter Weise, und es ist also durch die Einführung des Acyls sogar eine derartige Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms eingetreten, daß die vorher

kaum zugängliche Stelle mit großer Leichtigkeit Alkylgruppen aufnimmt. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern.** (Nr. 179 627. Kl. 12q. Vom 27./11. 1904 ab. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Nitrobenzoësäurealkaminester der Reduktion unterwirft. —

Die nach dem Verfahren erhaltenen neuen Ester bilden mit einem Äquivalent Säure leicht wasserlösliche Salze und bewirken lang andauernde Anästhesie ohne begleitende Reizerscheinungen. Die als Ausgangsmaterial dienenden p-Nitrobenzoësäurealkaminester sind erhältlich durch Veresterung der p-Nitrobenzoësäure mit Alkaminen, z. B. durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf die Alkamine, oder durch Umsetzung der p-Nitrobenzoësäureester von Chlorhydrinen, wie Äthylenchlorhydrin, mit Basen, wie z. B. Piperidin und Diäethylamin. *Oettinger.*

**Desgleichen.** (N. 180291. Kl. 12q. Vom 10./1. 1905 ab. Zusatz z. Pat. 179 627 vom 27./11. 1904; s. vorstehendes Ref.).

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 179 627 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern, darin bestehend, daß man hier p-Aminobenzoësäure oder deren N-Alkylderivate bei Gegenwart von Mineralsäure bzw. die Anhydride oder Säurechloride dieser Körper ohne Anwendung von Kondensationsmitteln auf Alkamine einwirken läßt. —

**Beispiel:** 2 Teile Oxäthylpiperidin und 3 Teile p-Aminobenzoësäure werden unter Kühlung in 10 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen und bis zur Lösung gerührt. Man erwärmt das Gemenge dann einige Stunden auf 90—100°, gießt nach dem Erkalten in Eiswasser und versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, worauf man den gebildeten Oxäthylpiperidinester der p-Aminobenzoësäure mit Äther extrahiert. Die erhaltene Base wird zur Reinigung in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält es dann in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 213°. Die daraus abgeschiedene Base krystallisiert aus Ligroin in Nadelchen und schmilzt bei 90°. *Oettinger.*

**Desgleichen.** (Nr. 180 292. Kl. 12q. Vom 24./8. 1905 ab. Zusatz zum Patente 179 627 vom 27./11. 1904; s. obiges Ref.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 179 627 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern, darin bestehend, daß man an Stelle der p-Nitrobenzoësäure-alkaminester p-Azobenzoësäurealkaminester der Reduktion unterwirft. —

Die p-Azoalkaminester lösen sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in verd. Mineralsäuren. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminomonosulfosäure.** (Nr. 181 179. Kl. 12q. Vom 22./11. 1905 ab. Dr. Ernst Erdmann in Halle a. S.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminomonosulfosäure, darin be-

stehend, daß man p-Aminodiphenylamin mit Schwefelsäure, welche mindestens 100% Monohydrat, höchstens 20% Anhydrid enthält, bei Temperaturen von 110—130° behandelt, die Schmelze in Wasser gießt und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Umlösen in Alkalien reinigt. —

**Beispiel:** 1 Gewichtsteil p-Aminodiphenylamin wird eingetragen in 3 Gewichtsteile konz. Schwefelsäure, welche durch Zusatz von Anhydrid auf einen Gehalt von genau 100%  $H_2SO_4$  gebracht ist, in der Weise, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze im Ölbad auf 125° erhitzt (2—3 Stunden), bis eine herausgenommene Probe sich in Sodalösung klar auflöst. Die Schmelze wird in die vierfache Gewichtsmenge kalten Wassers eingerührt, wobei sich der größte Teil der Sulfosäure sofort abscheidet, während ein kleiner Teil beim Stehen noch auskrystallisiert. Am anderen Tage wird die rohe Sulfosäure nach dem Waschen durch Auflösen in Alkali und durch Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,2 Gewichtsteile reine Sulfosäure. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von Acetylentriphenyltriamin.** (Nr. 180 011. Kl. 12q. Vom 23./4. 1905 ab. Georges Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H. in Nürnberg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Acetylentriphenyltriamin aus tetrahalogen-substituierten Äthanen oder trihalogen-substituierten Äthylenen und Anilin, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen im Verhältnis von 1 zu 3 Mol. mit oder ohne Druck mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen der Alkalihydroxyde, Erdalkalihydroxyde oder alkalisch reagierender Salze erhitzt. —

Die Ausbeuten des vorliegenden Verfahrens erreichen wenigstens 60% der Theorie, das Doppelte der bisher mit anderen Verfahren erzielten Ausbeuten. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben.** (Nr. 175 797. Kl. 12q. Vom 23./8. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrobenzol bzw. o-, m- oder p-Nitrotoluol mit Eisen und Chloressigsäure in der Wärme behandelt. —

Die Möglichkeit, Nitrobenzol gleichzeitig zu reduzieren und zur Reaktion mit Chloressigsäure zu bringen, war nicht vorauszusehen, da schon die Umsetzung von Anilin mit Chloressigsäure nicht glatt verläuft, und bei der heftigen Einwirkung des Eisens auf Nitrobenzol auch eine Reduktion der Chloressigsäure zu Essigsäure zu erwarten gewesen wäre. *Karsten.*

**Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure.** (Nr. 179 589. Kl. 12o. Vom 30./7. 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von über 100° unter eventueller Anwendung von Druck vorgenommen wird, und zwar a) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzaldehyd durch Verwendung einer Schwefelsäure von etwa 30 bis 45° Bé., b) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzoësäure durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure von etwa 45 bis 60° Bé. —

Die Anwendung geschlossener Gefäße ist notwendig im Falle der Verwendung dünnerer Säure damit diese über ihren Siedepunkt hinaus auf die Reaktionstemperatur erhitzt werden kann, und sie empfiehlt sich auch im Falle der Verwendung stärkerer Schwefelsäure wegen der Verdünnung, die durch das bei der Reaktion gebildete Wasser erfolgt.

*Oettinger.*

#### Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen.

(Nr. 181 333. Kl. 12q. Vom 24./8. 1905 ab.

Dr. F r a n z S a c h s in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen, darin bestehend, daß man Naphthole oder deren Alkalosalze mit Natriumamid, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Um zu verhindern, daß ein großer Teil des Natriumamids zur Bildung von Naphtholnatrium verbraucht wird, kann man auch unmittelbar vom Naphtholnatrium ausgehen, das natürlich gut getrocknet sein muß. Die Menge des Natriumamids kann in diesem Falle entsprechend vermindert werden. Noch einfacher ist es, das bei der Darstellung von  $\beta$ -Naphthol aus der Naphthalinsulfösäure auf der Schmelze sich abscheidende  $\beta$ -Naphtholnatrium abzuschöpfen und für die Natriumamidschmelze zu verwenden. *Oettinger.*

#### Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfösäuren und p-Aminobenzoësäureäthylester.

(Nr. 181 324. Kl. 12q. Vom 13./2. 1904 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfösäuren und p-Aminobenzoësäureäthylester in wässriger Lösung oder in fester Form, darin bestehend, daß man neutrale Metallsalze der Naphtholmonosulfösäuren auf Salze des p-Aminobenzoësäureäthylesters bzw. die freien Säuren selbst auf freien p-Aminobenzoësäureäthylester einwirken läßt. —

Es ist als etwas Unerwartetes zu betrachten, daß die Naphtholmonosulfösäuren sich als sauer genug erweisen, um mit einer Substanz von so schwachen basischen Eigenschaften, wie es der p-Aminobenzoësäureäthylester ist, beständige Salze zu bilden. Da die phenolsulfosauren Salze des p-Aminobenzoësäureäthylesters sich sehr leicht spalten, so war die Herstellung beständiger Salze mit den Naphtholmonosulfösäuren um so weniger zu erwarten.

*Oettinger.*

#### Verfahren zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphthalinsulfösäuren.

(Nr. 178 621. Kl. 12q. Vom 19./1. 1905 ab. K a l l e & C o., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 175 593 vom 18./10. 1904; siehe diese Z. 20, 766 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 175 593 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphthalinsulfösäuren, darin be-

stehend, daß man hier das Zinknitrit durch Nickelnitrit bzw. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Nickelsalze ersetzt. —

Man erhält ebenso wie bei der Verwendung des Zinknitrits nach dem Hauptpatent einen glatten Diazotierungsverlauf, und die erhaltenen Diazoxydsalze können unmittelbar zur Farbstoffdarstellung benutzt werden. Die Diazotierung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur. *Karsten.*

#### Desgleichen.

(Nr. 178 963. Kl. 12q. Vom 7./7. 1905

ab. Zusatz zum Patente 175 593 vom 18./10. 1904); siehe diese Z. 20, 766 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 175 593 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 1,2-Diazoxydnaphthalinsulfösäuren, darin bestehend, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes das Zinknitrit durch Quecksilbernitrit bzw. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Quecksilbersalze ersetzt. —

Das Verfahren und das Ergebnis gleicht dem des Hauptpatentes und des ersten Zusatzpatentes.

*Karsten.*

#### Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon.

(Nr. 183 629. Kl. 12q. Vom 22./9. 1905 ab. The C l a y t o n A n i l i n e C o. L i m i t e d in Clayton-Manchester.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kupplung der Oxynaphthoylbenzoësäure mit einer Diazoverbindung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes erhältliche Aminooxynaphthoylbenzoësäure für sich oder mit einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Nitrobenzol oder Pyridin, erhitzt. —

Während Oxynaphthacenchinon aus Oxynaphthoylbenzoësäure erst bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht, verläuft die vorliegende Bildung des Aminonaphthacenchinons bereits bei bloßem Erhitzen. Die angegebene Darstellung des Ausgangsmaterials ist zweckmäßiger als die unmittelbare Nitrierung der Oxynaphthoylbenzoësäure mit folgender Reduktion, wobei nur schlechte Ausbeuten erhalten werden. *Karsten.*

#### Verfahren zur Darstellung von Aminoaryl derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthothiazin-7-sulfösäure.

(Nr. 180 031. Kl. 12p. [C]. Vom 1./3. 1904 ab.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminoaryl derivaten der 5-Oxy-1,2-naphthothiazin-7-sulfösäure, darin bestehend, daß

a) die in saurer Lösung gebildeten Azoderivate der 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfösäure mit Aminobenzaldehyden kondensiert oder mit Nitrobenzaldehyden kondensiert und reduziert werden,

b) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus Nitro- oder Acetamidodiazokörpern, mit Ausnahme von p-Nitrodiazokörpern, und 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfösäure mit aromatischen Aldehyden kondensiert und reduziert bzw. verseift werden,

c) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus 2, 5, 7-Aminonaphtholsulfösäure und Nitrodi azoverbindungen, mit Ausnahme von p-Nitrodiazoverbindungen, mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und reduziert werden, oder die ent-

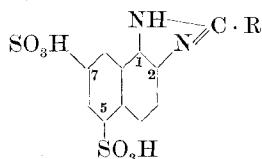
1) Früheres Zusatzpatent 178 621, s. vorstehendes Ref.

sprechenden Azoderivate aus Acetamidodiazokörpern mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und (bei Verwendung von p-Acetamidodiazokörpern mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln) reduziert und verseift bzw. nur verseift werden.

Von den amidierten Triazinderivaten, welche in den Berl. Berichten 30, 2595 (1897), beschrieben sind, unterscheiden sich die Produkte des vorliegenden Verfahrens wesentlich durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im anderen Kern des Naphthalinrestes. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung von  $\mu$ -substituierten Derivaten der 5-Oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure.** (Nr. 181 178. Kl. 12p. Vom 30.11. 1905 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\mu$ -substituierten Derivaten der 5-Oxy-1, 2-naphthimidazol-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man die entsprechenden Derivate der 1, 2-Naphthimidazol-5, 7-disulfosäure von der allgemeinen Formel:



(R = Alkyl oder Aryl bzw. substituiertes Aryl, wobei die Substitution durch die Nitro- oder Aminogruppe ausgenommen ist) mit Ätzalkalien verschmilzt. —

**Beispiel:** Eine saure Lösung von 34 T. 1, 2-Diaminonaphthalin-5, 7-disulfosäure oder die entsprechende Menge des bei der Reduktion von Sulfanilsäure-azo-2-naphthylamin-5, 7-disulfosäure unmittelbar entstehenden Rohproduktes wird mit 11 T. Benzaldehyd einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Phenyl-1, 2-naphthimidazol-5, 7-disulfosäure abfiltriert und gereinigt. *Oettinger.*

**Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen.** (Nr. 178 764. Kl. 12o. Vom 7./1. 1906 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen, darin bestehend, daß man das auf Zusatz von Ätzalkali geschmolzene Rohanthracen der Destillation im Vakuum unterwirft, das dabei übergehende Anthracen in solche Lösungsmittel hineindestilliert, in denen Anthracen bei erhöhter Temperatur leicht löslich ist, und nach dem Erkalten des Lösungsmittels das ausgeschiedene reine Anthracen von den Mutterlaugen trennt. —

Das Verfahren gestattet eine glatte Reinigung aller im Handel käuflichen Anthracensorienten beliebigen Gehalts und führt in einer einzigen Operation zu einem nahezu reinen Anthracen. Die Methode bewährt sich auch bei der Trennung künstlich hergestellter Gemische aus Anthracen und Carbazol selbst bei sehr hohem Carbazolgehalte. In allen Fällen erhält man 95—96% des zur Destillation angewandten Rohanthracens als Ware von 95 bis 98% Reingehalt. *Oettinger.*

**Verfahren zur Herstellung von Halogenderivaten der  $\beta$ -Oxyanthracinone.** (Nr. 175 663. Kl. 12g.)

Vom 10./12. 1901 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der folgenden,  $\beta$ -Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthracinone: 2-Monoxyanthracinon, Anthraflavinsäure, Flavopurpurin und Isopurpurin, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben in angesäuerte wässriger Suspension in der Kälte mit Brom behandelt. —

Bisher sind Oxyanthracinone nur in Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. dgl., oder in stark schwefelsaurer Lösung halogeniert, oder es sind die Halogenderivate durch Substitution von Sulfogruppen durch Halogen in wässriger Lösung oder durch Einwirkung von Brom auf Aminoxyanthracinone in wässriger Suspension, wobei die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, erhalten worden. Bei vorliegendem Verfahren werden in wässriger Suspension schon in der Kälte leicht Di- und Trisubstitutionsprodukte erhalten, und zwar tritt das Halogen vorzugsweise in  $\beta$ -Stellung. Die neuen Bromderivate sind mit den bekannten nicht identisch. Sie bilden, soweit sie von färbenden Oxyanthracinonen herstammen, direkt Farbstoffe. Die übrigen sollen als Ausgangsmaterial für die Farbstoffherstellung dienen.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Leukoxyanthracinonen.** (Nr. 183 332. Kl. 22b. Vom 20./5. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 148 792 vom 1./2. 1903; siehe diese Z. 11, 473 [1904].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 148 792 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Leukoxyanthracinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes die p-Nitrooxyanthracinone bzw. p-Aminoxyanthracinone durch solche Derivate dieser Körper ersetzt, die in  $\beta$ -Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Nitro- bzw. Aminogruppe enthalten. —

Man erhält dieselben Derivate wie beim Verfahren des Hauptpatentes, indem die  $\beta$ -Aminogruppe abgespalten wird. Dies war nicht vorauszusehen, weil aus 2-Aminoanthracinon die Aminogruppe nicht abgespalten werden kann. Die Anwendung des 2, 4-Dinitro- bzw. 2, 4-Diamino-1-oxyanthracinons an Stelle des 4-Nitro- bzw. 4-Amino-1-oxyanthracinons ist deshalb ein Fortschritt, weil die Polynitroderivate leicht zugänglich sind, während die Darstellung der p-Nitroverbindungen entweder nicht glatt oder nur auf Umwegen gelingt. Von den benutzten Verbindungen sind das durch Reduktion von Tetranitroanthrarufin erhaltene Tetraaminoanthrarufin, das 2, 4-Dinitro-1-oxyanthracinon (aus 1, 4-Nitrooxyanthracinon oder Erythrooxyanthracinon durch Nitrieren) und das daraus durch Reduktion erhältliche 2, 4-Diamino-1-oxyanthracinon neu und in der Patentschrift näher beschrieben. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten.** (Nr. 180 157. Kl. 12o. Vom 6./4. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten, darin be-

stehend, daß man Halogenanthrachinone und deren Derivate mit halogenentziehenden Metallen erhitzt.

Das Verfahren führt zu einer Reihe bisher unbekannter Verbindungen, welche wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen bilden. So können dieselben z. B. durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf ihre Halogenderivate und nachherige Sulfierung in rote Wollfarbstoffe übergeführt werden.

Oettinger.

**Desgleichen.** (Nr. 184 495. Kl. 12o. Vom 1./6. 1905 ab. Zusatz zum Patente 180 157 vom 6./4. 1905; s. vorstehendes Ref.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch das Patent 180 157 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man an Stelle der Halogenanthrachinone die aus den entsprechenden Aminoanthrachinonen dargestellten Diazoniumsalze mit Metallen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid behandelt. —

Die nach dem Verfahren des Hauptpatentes als Ausgangsmaterial dienenden halogensubstituierten Anthrachinone werden aus den Aminoanthrachinonen mittels der Sandmeyer'schen Reaktion dargestellt. Das vorliegende Verfahren ermöglicht die direkte Benutzung der Aminoanthrachinone. Die Reaktion ist zwar bei dem Diazobenzolsulfat angewendet worden. Hieraus ließ sich aber für den vorliegenden Fall kein Schluß ziehen, da sie nicht allgemein ist und z. B. bei dem p-Diazotoluolsulfat nicht gelingt. Die Produkte sollen als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung dienen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines Chloradditionsproduktes der Anthraflavinsäure.** (Nr. 179 916. Kl. 12q. Vom 19./8. 1905 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chloradditionsprodukten der Anthraflavinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Suspensionen der Anthraflavinsäure in Chlortcalcium- oder Chlormagnesiumlösung bei etwa 110° mit nascrendem Chlor behandelt. —

Die Chloradditionsprodukte der Anthraflavinsäure sollen für pharmazeutische Zwecke und als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen dienen.

Oettinger.

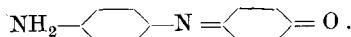
**Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure.** (Nr. 181 659. Kl. 12q. Vom 19./8. 1905 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure, darin bestehend, daß man das nach dem Verfahren des Patentes 179 916<sup>1)</sup> erhältliche Chloradditionsprodukt der Anthraflavinsäure mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol, Nitrobenzol oder Phenol bzw. dessen Homologen erhitzt. —

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geht je nach der angewandten Temperatur mehr oder weniger schnell vor sich, bei Verwendung von Nitrobenzol z. B. ist die Reaktion in ganz kurzer Zeit beendet.

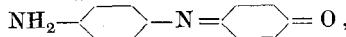
Oettinger.

### Verfahren zur Darstellung des Indophenols:



(Nr. 179 294. Kl. 12q. Vom 6./6. 1905 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung des Indophenols



darin bestehend, daß man p-Phenyldiamin und Phenol in wässriger Lösung mittels Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd unter Zusatz von Dinatriumphosphat, sowie unter Abstumpfung des bei der Reaktion sich bildenden freien Ätzalkalis durch Alkalibicarbonat zusammenoxydiert. —

Das Verfahren verläuft glatt und mit nahezu quantitativer Ausbeute, während bei den bisher üblichen Verfahren der gemeinsamen Oxydation von p-Phenyldiamin und Phenol kein glatter Verlauf erzielt wurde. Das Dinatriumphosphat soll die Oxydationswirkung befördern; der Zusatz des Bicarbonats soll das aus dem Dinatriumphosphat herrührende Alkali binden.

Karsten.

**Desgleichen.** (Nr. 179 295. Kl. 12q. Vom 5./11. 1905 ab. Zusatz zum Patente 179 294 vom 6./6. 1905; siehe vorst. Ref.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 179 294 geschützten Verfahrens zur Darstellung des Indophenols



darin bestehend, daß man die Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd ohne Gegenwart von Dinatriumphosphat und Alkalibicarbonat ausführt. —

Die Oxydation des Gemisches von p-Phenyldiamin und Phenol verläuft auch hier sehr glatt. Da kein Dinatriumphosphat anwesend ist, kann kein freies Ätzalkali entstehen, und es brauchen somit keine Zusätze zu dessen Bindung gemacht zu werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali.** (Nr. 179 948. Kl. 12o. Vom 27./9. 1905 ab. Franz Fritzse & Co. in Hamburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali, dadurch gekennzeichnet, daß man Eugenolalkali ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder freiem Alkali bei Luftabschluß auf etwa 200° erhitzt. —

Bisher waren Verfahren bekannt, welche die Umlagerung des Eugenols in Isoeugenol mit überschüssigem Alkali in alkoholischer Lösung oder wässriger Schmelze erzielten. Beide Verfahren erwiesen sich im gesteigerten Wettbewerb als ungenügend ökonomisch. Das erstgenannte wegen der unvermeidlichen Alkoholverluste und wegen der großen Menge des benötigten festen Alkalis; das letztgenannte ebenfalls wegen der großen Menge des Alkalis oder der Alkalilauge, und weil man nur unvollkommen umlagert, wenn man niedrige Temperaturen wählt.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.** (Nr. 179 759. Kl. 12p. Vom 14./6. 1903 ab. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Zusatz zum Patente 166 447 vom 25./2. 1903; siehe diese Z. 19, 635 [1906].)

<sup>1)</sup> S. vorstehendes Referat.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 166 447 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien ev. unter Zusatz anderer Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Ammoniakgas andere außerhalb der Reaktionsmischung erzeugte, sauerstofffreie, ev. reduzierend wirkende Gase über oder durch das Reaktionsgemisch leitet. —

Das vorliegende Verfahren erhöht einerseits durch das Ein- bzw. Durchleiten von Gasen, die, weil sie in einfacher Weise durch Auffangen zurückgewonnen werden können, beinahe gar keine Kosten verursachen, die Ausbeuten der H e u m a n s chen Indigosynthese in bisher nicht erzielter Weise und gestaltet auch andererseits die bisherigen Ausbeuten der Indigosynthesen aus aromatischen Glycinen mit den durch die britische Patentschrift 26 061 vom Jahre 1901 bekannt gewordenen Gemischen von Ätzalkalien mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel zu beinahe theoretischen.

Oettinger.

**Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben.** (Nr. 179 933. Kl. 12p. Vom 30./9. 1902 ab. B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben aus Phenylglycin

und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit vollkommen oder nahezu wasserfreiem Ätzkali oder Mischungen desselben mit wasserfreiem Ätznatron bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-, Strontium- oder Bariumoxyd auf Temperaturen von über 220° erhitzt. —

Die Bereitung des zur Ausführung des Verfahrens benötigten wasserfreien Kalis ist bis vor kurzem, infolge der mit der Konzentration außerordentlich wachsenden Angreifbarkeit aller Metalle durch schmelzendes Ätzkali technisch nicht möglich gewesen. Auch die verhältnismäßig beste seither bekannte Methode des Eindampfens in silbernen Gefäßen kommt wegen der großen, sich schließlich beim Konzentrieren lösenden Silbermengen technisch nicht in Frage. Außerdem enthält das so dargestellte Ätzkali Superoxyd, welches die Reaktion schädlich beeinflußt. Man erreicht aber nach den Erfahrungen der Erfinderin eine vollkommene Entwässerung, z. B. unter Verwendung des Verfahrens des Patentes 82 876 oder aber — für ein Kalinatrongemisch — in der Art, daß man das Kali bzw. das Gemisch beider Ätzalkalien mit der zur Bindung des darin noch vorhandenen Wassers gerade erforderlichen Menge Natrium, Natriumoxyd, Natriumamid oder eines anderen wasserzersetzenden Stoffes zusammenschmilzt, welche Substanzen nach erfolgter Entwässerung natürlich nicht mehr als solche vorhanden sind.

Oettinger.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Amerika.** In der Versammlung der U n i t e d S t a t e s S t e e l C o r p o r a t i o n wurde berichtet, daß das Geschäft der Gesellschaft im Jahre 1906/07 im Umfange um 30% geringer war als im Jahre 1905/06.

**Kolumbien.** Unterm 14./5. ist ein B e r g g e s e t z für Kolumbien erlassen worden, wonach der Regierung das ausschließliche Recht der Ausfuhr und des Verkaufs von Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium, sowie von allen radioaktiven Mineralien übertragen wird; auch die Kupferminen werden Regierungsmonopol.

\* **Salpeterproduktion<sup>1)</sup>.** Nach einem amerikanischen Konsulsbericht hat die Ausfuhr i. J. 1906 37 564 460 span. Zentner betragen, im Werte von 84 520 035 Doll. Verein. Staaten-Gold. Die Produktionskosten, einschließlich der Regierungstaxe von 28 pence für 1 Ztr. stellen sich frei Schiff auf 4,4—5,17 Pesos. Da der durchschnittliche Ausfuhrwert sich auf ungefähr 9 Pesos für 1 Ztr. beläßt, so haben die Produzenten einen Gewinn von nahezu 50% erzielt. Die Asociación Salitrera de Propaganda, von der die Ausfuhr geregelt wird, berücksichtigte für das mit dem 31./3. 1907 abgeschlossene Geschäftsjahr 135 „oficinas“, deren Produktionsfähigkeit auf insgesamt 76 Mill. span. Ztr. geschätzt wurde, und setzte die Ausfuhrmenge auf 43 Mill. Ztr. fest. D.

**Japan. Einfuhr pharmazeutischer Präparate.** Nach einer Bekanntmachung im japanischen Staatsanzeiger werden pharmazeutische Präparate nach Maßgabe der alten japanischen Pharmakopöe II noch bis zum 31./12. 1908 zur Einfuhr zugelassen. Der Endzeitpunkt für die Zulassung von Untersuchungen pharmazeutischer Präparate durch die Staatslaboratorien nach Maßgabe der Pharmakopöe II ist demnach bis zum 30./6. 1908 verlängert worden<sup>1)</sup>.

**Die Pfefferminzölindustrie.** Aus den amerikanischen Konsulsberichten über die Pfefferminzölindustrie Japans ist Folgendes hervorzuheben: Die Gewinnung des Öls geschieht in ziemlich primitiver Weise; die Blätter werden in einem großen Faß erwärmt und ausgepreßt. Aus dem rohen Öl läßt man das Menthol durch Gefrieren auskristallisieren. Die Anbauer können nur auf die Kosten kommen, wenn der Ölpreis nicht unter 1,99 Doll. für 1<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Pfd. sinkt. Die durchschnittliche Jahresproduktion wird auf etwa 333 000 Pfd. gerechnet. Der niedrige Preisstand der Jahre 1904/05 hat die Produktion auf ca. 107 000 Pfd. herabgedrückt. Die Preise sind sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen; Menthol: höchster Preis 8,72 Doll. für 1 Kin (= 1<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Pfd. engl.), niedrigster Preis 1.89 Doll. Öl: höchster Preis 3,24 Doll., niedrigster 1 Doll. für 1 Kin. Die Verteilung der Ausfuhr aus den drei Hafenplätzen Yokohama, Kobe und Osaka war in den Jahren 1904/05 folgende:

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 20, 1012 (1907).