

Brillantalarinblau 3 R, Diamantgrün 3 G, Alizarinrubinol R usw.

Katigenfarbstoffe Nachtrag, enthält 277 Färbungen der wichtigsten Katigenfarben auf Garn in Schatten ausgefärbt, nebst tabellarischer Angabe der Echtheitseigenschaften.

F a r b w e r k e v o r m. M e i s t e r L u c i u s & B r ü n i n g , Höchst a. M.

Grün-, Olive- und Braunnüancen im Baumwolldruck, auf dem Nitrosoweg dargestellt. 8 Muster von Weiß- und Buntreserven, mit genauen Rezepten.

Echte Braun- und Modenüancen auf Baumwollstoff (Thiogenfarben), eine Serie von 32 Färbungen aus Gemischen der Thiogenfarbstoffe.

Stückfarbiger Ton in Tonfärbungen auf Wollstoff, nach dem D. R. P. 137 947. Schöne Hell- und Dunkleffekte, mit sauren Wolffarbstoffen in einem Bad erzeugt, nachdem die Wolle vor dem Verweben teilweise mit Tannin und Brechweinstein vorbehandelt wurde.

R e a d H o l l i d a y & S o n s , Huddersfield.

Sulfobraun D, den Schwefelfarbstoffen angehörend, von besonders hervorgehobener Egalisierungsfähigkeit und Affinität zur Faser. Mit 5% wird ein volles Braun erzielt.

Bügelechte Farben auf Baumwollstoff: Chlorazolechtfarben B, Sonnengelb G, Sultanscharlach F, Chlorazolechtfarben 10 B, Ingrainschwarz G und Chlorazolviolett B.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

W. A. Drushel. Die volumetrische Bestimmung von Kali um als Kobaltnitrit. (Z. anorg. Chem. 56, 223—229. 25./11. 1907. [11./10.] New Haven.) Das Kali um wird als Kaliumnatriumkobaltnitrit durch einen Überschuß von Natriumkobaltnitrit gefällt und das Gemisch auf dem Wasserbade verdampft. Der Niederschlag wird auf einem Asbestfilter gesammelt und heiß mit einer bekannten Menge Permanganat oxydiert. Der Überschuß an Permanganat wird durch Oxalsäure entfernt, dann wird mit Permanganat fertig titriert. Der Sauerstoffwert des verbrauchten Permanganats mit 1,09 multipliziert, gibt die Kaliummenge. Die Methode ist genau und hat vor der Platinchloridmethode den Vorzug der Billigkeit und der schnellen Ausführbarkeit. *V.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Anwendung einiger Reaktionen der alkalischen Erden mit Schwermetallen, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, in der mikrochemischen Analyse. (Ann. chim. anal. appl. 12, 237—239. 15./6. 1907.)

Zink, Cadmium, Kobalt, Kupfer und Nickel geben mit Calcium Doppelsalze, deren charakteristische Formen für den mikroskopischen Nachweis derselben geeignet sind. 1 mg der zu prüfenden Substanz in 50 ccm Wasser, mit 2 ccm Ammoniak und 20 ccm Kalkwasser versetzt und ev. filtriert, wird zum Sieden erhitzt; dann wird sofort ein Tropfen der Lösung unter das Mikroskop gebracht. Nach 1—2 Min. erscheinen die für die betreffende Verbindung charakteristischen Krystalle, die in der Originalabhandlung abgebildet sind. *V.*

P. Truchot. Über das Glühen von Bariumsulfat. (Ann. chim. anal. appl. 12, 267—268. 15./7. 1907.)

Der Verf. hat gefunden, daß beim Veraschen von f e u c h t e m Bariumsulfat mit dem Filter Reduktion zu Sulfid eintreten kann. Dagegen kann man g e t r o c k n e t e s Bariumsulfat mit dem Filter einäschen, ohne Reduktion befürchten zu müssen.

J. Hendrick. Eine Methode zur Bestimmung von kaustischem Kalk durch Zuckerlösung. (Analyst 32, 320—325. Sept. 1907. [5./6.])

Für die Bestimmung des Ätzalkalies in gebranntem Kalk haben schon S t o n e und S c h e u c h die Lösung des Ätzalkalies mit Zuckerlösung vorgeschlagen. Der Verf. hat diese Methode eingehend geprüft und empfiehlt folgende Ausführungsform: In einen 500 ccm-Kolben bringt man 10 ccm Alkohol (säurefrei!); 5 g des fein gepulverten Kalkmusters werden schnell gewogen und in den Kolben gebracht. Dann füllt man die Flasche mit 10%iger Zuckerlösung bis zur Marke auf, bringt sie sofort in eine Schüttelmaschine und schüttelt mindestens 4 Stdn. Darauf filtriert man schnell in einen geeichten 100 ccm-Kolben und titriert mit eingestellter Salzsäure und Methylorange als Indicator. Die in gewöhnlichen Kalken vorhandene Magnesia beeinflußt das Resultat nicht. *V.*

W. T. Burges. Bestimmung von Kalk und Magnesia in Wasser auf volumetrischem Wege. (Analyst 32, 208—214. Juni [1./5. 1907.])

K a l k b e s t i m m u n g: 200 ccm Wasser werden mit 50 ccm Oxalatlösung (4 g oxalsäures Ammonium, 8 g Chlorammonium, 4 ccm Ammoniak D. 0,880 im Liter) geschüttelt und über Nacht stehen gelassen; dann werden von der klaren Flüssigkeit vorsichtig 125 ccm abgehebert und nach Zusatz von 5 ccm verd. Schwefelsäure mit Permanganat¹⁾ titriert. Durch einen gleichzeitig angesetzten blinden Versuch ermittelt man den Titer der Oxalsäurelösung. M a g n e s i a b e s t i m m u n g: 200 ccm Wasser werden mit $1/10$ -n. Säure und Methylorange auf hellrot titriert; dann setzt man noch 0,15 ccm Säure hinzu (die bei der Berechnung in Abzug zu bringen sind), kocht die Kohlensäure aus, spült in einen 250 ccm-Kolben, setzt genau 20 ccm $1/10$ -n. Lauge hinzu und füllt auf. Am anderen Morgen werden 125 ccm der klaren Flüssigkeit abgehebert und mit $1/10$ -n. Säure zurücktitriert. *V.*

M. Dittrich und S. Freund. Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium. (Z. anorg. Chem. 56, 344—345. 14./12. 1907. [7./11.] Heidelberg.)

¹⁾ (1,128 g im Liter; 1 ccm = 0,001 g CaO.)

Eine nahezu neutrale Lösung von Titanitrat gibt mit Natrium- oder Ammoniumsalicylat einen gelben Niederschlag, der sich in heißem Wasser löst; aus der entstandenen Lösung wird beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak Titansäure gefällt. Ein neutrales Zirkoniumnitrat wird dagegen von Ammoniumsalicylat als ein im Überschuß des Fällungsmittels unlöslicher weißer Niederschlag gefällt. Die quantitative Trennung nach diesen Reaktionen ist an bestimmte Bedingungen gebunden: 10 g Ammoniumsalicylat in 50 ccm Wasser gelöst, werden zum Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter tropfenweise mit dem vorsichtig neutralisierten Gemische der Nitrate von Titan und Zirkon versetzt, wobei die Lösung in starkem Kochen bleiben muß. Man kocht einige Zeit und engt auf 150—200 ccm ein. Dann wird heiß filtriert und der Niederschlag mit starker, kochend heißer Ammoniumsalicylatlösung gewaschen, bis er weiß oder ganz schwach gelblich aussieht, worauf er verascht, vor dem Gebläse zu Zirkonoxyd geäugt und gewogen wird. Das Zirkonoxyd muß auf Titan geprüft werden. Das gelborangegelbe Filtrat wird mit einem großen Überschuß von Ammoniak längere Zeit gekocht, bis alle Titansäure gefällt ist, die als Titandioxyd gewogen wird.

V.

M. Dittrich und S. Freund. Trennung von Titan
Thorium mittels Ammoniumsalicylat. (Z. anorg. Chem. **56**, 346—347. 14./12. 1907. [7./11.] Heidelberg.)

Analog dem Zirkon läßt sich auch Thorium von Titan mittels Ammoniumsalicylat trennen. Thoriumsalicylat bildet einen schweren, amorphen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Die Ausführung der Trennung geschieht wie bei Titanzirkon (vgl. vorstehendes Referat).

V.

M. Dittrich und S. Freund. Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen. (Z. anorg. Chem. **56**, 348—352. 14./12. [7./11.] 1907. Heidelberg.)

Durch Natriumacetat können Thorium, Titan und Zirkon jedes für sich allein oder im Gemenge miteinander von Eisen getrennt werden; Bedingung ist, daß alles Eisen als Ferrosalz vorhanden ist. Die Lösung der Sulfate der Erden wird zur Reduktion mit Schwefelwasserstoff behandelt, neutralisiert und schwach angesäuert; dann wird der Schwefelwasserstoff weggekocht und im Kohlensäurestrom mit Natriumacetat gekocht. Zur Vervollständigung der Hydrolyse wird die 500—600 ccm betragende Flüssigkeit im Kohlensäurestrom unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1—2 Stunden gekocht; dann wird filtriert. Im Niederschlag werden Zirkon und Thorium mit Ammoniumsalicylat von Titan und voneinander nach der Ammoniumoxalatmethode von Jannasch getrennt; im Filtrat wird nach der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd das Eisen bestimmt.

V.

Walter Neumann. Qualitativer Nachweis kleiner Zinkmengen auf elektrochemischem Wege. (Z. f. Elektrochem. **13**, 751—752. 22./11. [28./10.] 1907. Leipzig.)

Der Nachweis des Zinks in $1/_{10}$ ccm $1/_{40000}$ normaler Lösung, was 0,16 Millionstel Grammen Zn entspricht, gelingt mit Sicherheit, wenn man das Metall in einer kleinen Elektrolyserzelle (zugeschmolzenem Glas-

röhrchen) aus alkalischer Lösung auf eine Kathode aus blank geputztem Kupferdraht niederschlägt. Als Anode dient ein Platindraht. Bei $1/_{100}$ -n. Lösungen genügt bei 10 Volt Spannung ein Bruchteil einer Minute, um einen deutlichen Überzug zu erhalten; $1/_{40000}$ -n. Lösungen erfordern eine dreistündige Elektrolyse; im letzteren Falle muß das Röhrchen gekühlt werden.

M. Sack.

F. W. Hinrichsen. Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien. (Mitt. Königl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West **25**, 136 [1907].)

Die Resultate der umfangreichen Untersuchung lassen sich in folgendem zusammenfassen: 1. Die Fällung von Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks wird durch die Gegenwart von Fluor beeinträchtigt; der Verlust kann bis zu 100% betragen. 2. Konzertierte Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Tonerde Flüssäure zurückzuhalten. Mit steigendem Tonerdegehalt nimmt die Menge des vermutlich als Aluminiumfluorid gebundenen Fluors zu. 3. Bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak bildet sich in diesem Falle Fluorammonium, welches auf Aluminiumhydroxyd im Sinne der Gleichung $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH}$ lösend wirkt. Die eingehende Untersuchung dieses Vorgangs vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus ist durch das Auftreten eines Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ erschwert. Die Frage bedarf noch einer weiteren Prüfung. 4. Die Nichtberücksichtigung der erwähnten Einflüsse auf die Aluminiumbestimmung kann zumal bei der Analyse von Mineralien häufig erhebliche Fehler bedingt haben. 5. Die Fällung der Tonerde mit Ammoniak nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Flüssäure führt nur zu richtigen Ergebnissen, wenn die Flüssigkeit vorher zur Trockne eingedampft und der Rückstand schwach geäugt wurde.

—g.

H. N. Stokes und J. R. Cain. Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens besonders in chemischen Reagenzien. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 409—441. April 1907. [21./1. 1907.])

Die Verff. wenden die von T a t l o c k angegebene und von L u n g e und v. K é l e r verbesserte Methode zum Nachweis des Eisens an: Umsetzen mit Rhodanwasserstoff und Ausschütteln des Ferri-sulfocyanats mit Äther und Amylalkohol. Es werden besondere Vorschriften gegeben für die Herstellung der erforderlichen Lösungen und für die ev. erforderliche Konzentration des Eisens. Ein für den Zweck besonders geeignetes Colorimeter wird beschrieben und abgebildet. Für eine große Anzahl Substanzen werden besondere Einzelschriften und analytische Daten mitgeteilt.

V.

Arnold William Gregory. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Kupferlegierungen. (J. chem. Soc. **93**, 93 bis 95. Januar 1908. Frodingham.)

0,2 g der Legierung werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird etwas verdünnt, von etwaigem Zinn und Antimon abfiltriert, das Blei ev. als Sulfat gefällt. Dazu werden 20 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumacetat, 10 ccm 2%iger Lösung von Salicylsäure in Eisessig und allmählich eine 3%ige Lösung von Cyankalium bis zum Verschwinden der blauen Farbe und des Niederschlages hinzugefügt. Die Lösung, die bei Anwesenheit von Eisen

rot gefärbt ist, wird auf bestimmtes Volumen verdünnt und ins Neßler'sche Vergleichsrohr gebracht. Die Vergleichslösung wird mit Natriumacetat, Salicylsäure und tropfenweisem Zusatz einer bestimmten Lösung von Eisenchlorid hergestellt. Aus der Menge des angewandten Eisenchlorids berechnet sich der Eisengehalt der Legierung. 0,00002 Gramm Eisen können in 0,2 g Kupfer nachgewiesen werden. Wismut stört die Reaktion, Zink und Antimon nicht.

M. Sack.

F. W. Hinrichsen und O. Bauer. Zum mikrochemischen Nachweis von Schwefel, Selen und Tellur im Kupfer. (Mittl. Königl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West 25, 119 [1907].)

Die Späne der Legierung werden mit einer Lösung von 10 g Cyankalium in 100 g Wasser im Probierröhrchen übergossen und schwach erwärmt. Als dann werden einige Kubikzentimeter Alkohol und schließlich eine Lösung von Cadmiumacetat (25 g Cadmiumacetat in 200 g konz. Essigsäure gelöst, dann auf 1 l mit Wasser aufgefüllt) hinzugefügt. War Kupfersulfür im Kupfer vorhanden, so entsteht sofort ein gelber, bei Gegenwart von Selen aber unter gleichen Verhältnissen ein orangefarbener Niederschlag. Bei Anwesenheit von Tellur bildet sich sofort beim Übergießen der Späne mit Cyan-Kaliumlösung eine der Kaliumpermanganatlösung ähnliche rote Färbung, und nach Zugabe von Alkohol und Cadmiumacetat entsteht ein grauschwarzer Niederschlag. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Selen und Tellur im Kupfer bilden sich die beiden Niederschläge übereinander sehr deutlich. Gleichzeitig wird die Theorie der drei genannten Umsetzungen nach den jetzigen Anschauungen über die Natur der Lösungen gegeben.

—g.

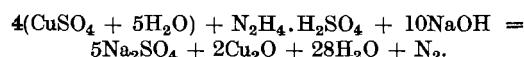
F. A. Gooch und F. H. Heath. Die jodometrische Bestimmung von Kupfer. (Z. anorg. Chem. 55, 119—129. 27./8. 1907. [23./6. 1907].)

Die bekannte, zuerst von de Haen angewandte Methode zur titrimetrischen Kupferbestimmung durch Versetzen der Kupferlösung mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods haben die Verff. einer eingehenden Bearbeitung unterzogen; als beste Ausführungsform empfehlen sie auf Grund ihrer Versuche die folgende: Die Lösung des Kupfersalzes mit bis zu 0,3 g Kupfer und nicht mehr als 3 ccm konz. Schwefelsäure, Salzsäure oder stickoxydfreier Salpetersäure oder 25 ccm 50%iger Essigsäure wird auf 100 ccm verdünnt, mit 5 g jodatfreiem Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod wie üblich mit Thiosulfat und Stärke als Indicator titriert. Sollte die Endreaktion noch nicht eingetreten sein, wenn 25 ccm Thiosulfatlösung zugesetzt sind, so werden noch 2—3 g Jodkalium vor Fortsetzung der Titration zugesetzt. Der Fehler dieser Methode beträgt höchstens einige Milligramme Kupfer.

V.

A. de Saporta. Einfache und schnelle gasvolumetrische Kupferbestimmung. (Rev. gen. pure et appl. 10, 338.)

Beim Eintropfen einer Mischung von Hydrazinsulfat- und Kupfersulfatlösung in eine konz. Natronlauge entwickelt sich Stickstoff nach der Gleichung:



2 g Kupfersulfat geben 44,8 ccm N bei 0° und 760 mm.

Die Reaktion kann in einem Gasvolumeter beliebiger Konstruktion in bekannter Weise ausgeführt werden. Bezuglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Für die Anwendung bestimmter Mengen Kupfersalz beschreibt der Verf. ein besonderes Recheninstrument, wodurch die Berechnung der Analysen sehr vereinfacht wird.

A. C. Chapman. Die Bestimmung geringer Spuren von Arsen. Die Unempfindlichkeit des Zinks. (Analyst 32, 247—249. Juli 1907. [1./5. 1907].)

Der Verf. erwidert auf einen Angriff Thoms und zeigt durch neue Versuche die Wirksamkeit des Cadmiums zum Aktivieren von Zink. Die besten Resultate werden erhalten, wenn man auf 10—15 g Zink 4 g Cadmiumsulfat in das Entwicklungsgefäß gibt. Im übrigen vgl. des Verf. Originalabhandlung in dieser Z. 20, 67—68 (1907).

V.

C. R. Sanger und J. A. Gibson. Die Bestimmung von kleinen Antimonmengen nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh. (Z. anorg. Chem. 55, 203—222. 27./8. 1907. [12./5.] Cambridge.)

Die Ausdehnung der gravimetrischen Berzelius-Marsh'schen Methode der Arsenbestimmung auf die Bestimmung von Antimon ist deswegen unmöglich, weil unter den gewöhnlichen Umständen ein großer Teil des Antimons sich auf dem Zink in der Reduktionsflasche niederschlägt und nicht als Wasserstoffverbindung entweicht. Die Verff. haben nun die hier vorliegenden Verhältnisse eingehend untersucht, nämlich einmal den Einfluß der Konzentration der Antimonionen auf die Ausfällung des Antimons auf dem Zink, und dann die Wirkung der Temperatur und des Querschnittes der erhitzen Röhre auf die Bildung der Spiegel. Als Ergebnis dieser Versuche fanden die Verff., daß man Antimonmengen unter 1 mg praktisch vollständig zur Abscheidung bringen und durch Vergleich mit Normalspiegel sicher bestimmen kann; von wesentlichem Einfluß ist auch die Qualität des Glases der Reduktionsröhren und der Querschnitt der Capillaren.

V. Felix Jacobsohn. Zur analytischen Bestimmung des Goldschwefels. (Gummi-Ztg. 22, 388—389.)

Die Bestimmung des Antimons als Sulfid ist selbst nach gründlicher Extraktion mit CS₂ nicht sehr zuverlässig, die Bestimmung als schwarzes Trisulfid durch Erhitzen mit CO₂ im Goochiegel erfordert viel Zeit und Vorsicht. Dagegen kann die Bestimmung als glühbeständiges Antimontetroxyd empfohlen werden (vgl. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden). 0,2 g des mit CS₂ extrahierten Produktes oxydiert man vorsichtig im Porzellaniegel unter einem durchbohrten Uhrglase mit rauchender HNO₃ und behandelt weiter in bekannter Weise. Das erhaltene Antimontetroxyd enthält noch alle vorhandenen Mineralbestandteile. Von diesen läßt sich das Tetroxyd durch Erhitzen mit NH₄Cl entfernen, da Sb-Verbindungen beim Erhitzen mit NH₄Cl völlig flüchtig sind. Man erhält so in zuverlässiger Weise die Mineralsubstanzen als Rückstand und Sb aus der Differenz. Zur direkten Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen dampft man das Ausgangsmaterial oder die von freiem S befreite Substanz in einer Schale auf dem Wasserbade ein, oxydiert den Rückstand mit

einigen Tropfen HNO_3 , nimmt den oxydierten Rückstand mit HCl und etwas Weinsäure auf, filtriert das unlösliche SiO_2 ab, fällt im Filtrat Sb mit H_2S , filtriert wieder und scheidet Ca oder andere Mineralsubstanzen in bekannter Weise ab. Es empfiehlt sich, neben dem freien und dem Gesamtschwefel auch den Sulfid schweifel zu bestimmen. Dies kann in der Weise geschehen, daß man den extrahierten Goldschwefel in einem geeigneten Destillationsgefäß mit konz. HCl zersetzt, den entwickelten H_2S in ammoniakalischer Ag-Lösung auffängt und das ausgeschiedene Ag_2S als metallisches Ag zur Wägung bringt. Alexander.

E. Böhm. Über die quantitative Bestimmung des Fluors in Fluoriden. (Österr. Chem.-Ztg. 10, 61. 1./3. 1907.)

Als einfaches und schnell ausführbares Verfahren zur Bestimmung des Fluors in Fluoriden empfiehlt sich das Verfahren von H e m p e l und O e t t e l. Um dieses auch für solche Substanzen, welche schon von k a l t e r konz. Schwefelsäure zersetzt werden, anwenden zu können, änderte der Verf. das H e m p e l'sche Fluorometer in der Weise ab, daß anstatt des Glasstopfens auf den Zersetzungskolben ein genau 50 ccm fassender Tropftrichter aufgeschliffen und im oberen Teile der kalibrierten Röhre eine gleichfalls 50 ccm fassende Erweiterung angebracht wurde. Die Analyse wird dann in üblicher Weise ausgeführt; zur Zersetzung der Substanz werden 50 ccm Schwefelsäure durch den Trichter eingeführt, und von dem abgelesenen Gesamtvolumen werden dementsprechend 50 ccm abgezogen. V.

H. Cormimboeuf. Bestimmung von Jod in Rohjod oder sublimiertem Jod. (Ann. chim. anal. appl. 12, 307—308. 15./8. 1907.)

Anstatt der direkten Titration des Rohjods mit Thiosulfat empfiehlt der Verf. folgendes etwas umständlicheres Verfahren, welches aber auf die Gegenwart von Chlor und Brom Rücksicht nimmt. 3 g Jod werden mit 20—25 ccm Wasser übergossen und langsam mit 1 g durch Äther entfetteten Eisensspänen versetzt; man schüttelt, bis die Flüssigkeit farblos oder schwach grün geworden ist, filtriert dann in einen 250 ccm-Kolben und füllt zur Marke auf. 50 ccm dieser Lösung bringt man in einen 100 ccm-Kolben, fügt 0,5—1 g trockene Soda in wenig Wasser gelöst hinzu, schüttelt um und füllt zur Marke auf. Dann wird filtriert und 50 ccm des Filtrats werden in einem Erlenmeyerkolben mit Salpetersäure angesäuert, mit $1/4$ Vol. Ammoniak versetzt, und nach ev. notwendiger Filtration wird das Jod durch Silbernitrat gefällt und wie üblich bestimmt. Im Filtrat vom Jodsilberniederschlag fällt man durch Neutralisieren mit Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber. V.

M. Katayama. Über die Natur der Jodstärke. (Z. anorg. Chem. 56, 209—217. 25./11. 1907. [5./10.] Tokio.)

Über die Natur der Jodstärke hat der Verf. verschiedene Versuchsreihen mit Stärke, Jod und Jodid angestellt. Unter Anwendung der Phasenlehre und des Massenwirkungsgesetzes auf die Versuchsergebnisse ergibt sich als einzige begründete Annahme über die Natur der Jodstärke: Die Jodstärke ist eine feste Lösung und bildet als solche eine Phase. V.

W. H. Gibson und C. M. W. Griet. Bestimmung von Jodat in Gegenwart von Chlorat. (Analyst 32, 381. November 1907.)

Aus Lösungen welche Kaliumjodid neben Kaliumchlorat oder Kaliumjodat enthalten, wird durch Mineraleuren sofort Jod frei gemacht, während Essigsäure nur aus Kaliumjodid-Kaliumjodatlösungen Jod frei macht und aus Kaliumjodid-Kaliumchloratlösungen selbst nach mehreren Stunden kein Jod abscheidet. Die Reaktion ist quantitativ und kann zur Bestimmung von Jodat neben Chlorat dienen, indem man die Lösung beider Salze mit einem g r o ß e n Überschuß an Essigsäure ansäuert, einen Überschuß an Jodkalium hinzugibt und das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mit Thiosulfat titriert. V.

M. Em. Posci-Escat. Mikrochemischer Nachweis geringer Mengen von Brom. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 316—317. 15./8. 1907.)

Die zu prüfende Substanz wird mit ca. 1—2 ccm Wasser in einen kleinen Rundkolben mit kurzem Halse gebracht und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und konz. Chromsäurelösung versetzt. Dann wird auf den Kolbenhals mittels Glasschliffdichtung ein umgebogenes Capillarrohr gesetzt, dessen Ende in ein kleines, mit einer frisch bereiteten Anilinlösung beschicktes Reagensgläschen taucht. Wird der Kolbeninhalt einige Zeit zum Sieden erhitzt, so entweicht das Brom und wird in der Vorlage als Tribromanilin gebunden, dessen bakterienartige Krystalle unter dem Mikroskop unverkennbar sind. V.

St. W. Collins. Die „Nitron“-Methode zur Bestimmung von Salpetersäure. (Analyst 32, 349 bis 357. Oktober 1907.)

Die Prüfung der von B u s c h bzw. G u t b i e r angegebenen Bestimmung der Salpetersäure mit „Nitron“ ergab gute Resultate. Als Nachteil der Methode erkennt der Verf. den großen Verbrauch von „Nitron“ und gibt eine Methode an zur Widergewinnung desselben. V.

F. Raschig. Vorlesungsversuche aus der Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen. (Berl. Berichte 40, 4580—4588. 4./11. [23./11.] 1907. Ludwigshafen a. Rh.)

Eine Zusammenfassung von acht Versuchen, die Verf. bei Vorträgen im Verein deutscher Chemiker und in der Heidelberger Chemischen Gesellschaft vorgeführt hat. Da sie einzeln schon früher veröffentlicht worden sind, so genügt es, sie hier mit wenigen Worten zu erwähnen:

1. Nitrilosulfosäure, $N(SO_3H)_3$. Vgl. diese Z. 17, 1402 (1904); Liebigs Ann. 241, 180 (1887).

2. Hydroxylamindisulfosäure, $HO.N(SO_3H)_2$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$NaNO_2 + 2NaHSO_3 = HO.N(SO_3Na)_2 + NaOH$, und zwar sehr schnell und quantitativ, weil das Doppelte der berechneten Menge von Nitrit angewandt und das entstehende Alkali durch Essigsäure abgesättigt wird. Schon nach wenigen Sekunden fällt eine Prüfung auf Bisulfit mit Jodlösung negativ aus. Mit Kaliumacetatlösung erhält man reichliche Krystallausscheidung von $HO.N(SO_3K)_2$. Beim Erwärmen gibt dessen wässrige Lösung mit Chlorbarium einen Niederschlag von Bariumsulfat. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd

oder Permanganat erhält man aus $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ Nitrosodisulfosaures Kalium, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, dessen Lösung Violettfärbung zeigt. Vgl. auch Liebigs Ann. 241, 183 (1887).

3. Nitrosodisulfösäure, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Vgl. diese Z. 18, 1304 (1905); Liebigs Ann. 241, 223 (1887).

4. Nitrosulfösäure, $\text{ON}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$. Vgl. diese Z. 18, 1308 (1905).

5. Bleikammer im Wasserglase. Vgl. diese Z.

17, 1414 (1904). Liebigs Ann. 198, 335 (1879).

6. Übersalpetersäure, HNO_4 . Vgl. diese Z. 17, 1419 (1904).

7. Monochloramin, NH_2Cl . Vgl. diese Z. 20, 1734 (1907).

8. Hydrazin, N_2H_4 , aus Monochloramin und Ammoniak. Vgl. diese Z. 20, 1734 (1907). Bucky.

A. C. Chapman und H. D. Law. Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. III. Die Reduktion von Molybdänsäure und Vanadinsäure. (Analyst 32, 250—254. Juli 1907. [5./6. 1907.])

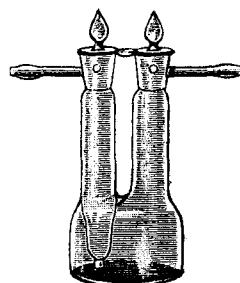
Molybdänsäure wird durch Zink oder Magnesium zu Mo_2O_3 reduziert, ebenso durch Zink in Kontakt mit Silber, Nickel, Cadmium oder Platin; Zink-Cadmium reduziert am schnellsten (vgl. vorsteh. Ref.). Vanadinsäure wird durch Zink (langsamer als Molybdänsäure) zu V_2O_2 reduziert; mit Cadmium überzogenes Zink wirkt auch hier sehr energisch reduzierend. Elektrolytische Reduktion führte an Zink, Cadmium oder Bleikathoden zu V_2O_2 , an platinierter Platinkathoden zu V_2O_3 . V.

P. Malherbe. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 261—263. 15./7. 1907.)

Der Apparat dient zu der bekannten Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten aus dem Gewichtsverluste und unterscheidet sich von ähnlichen, bekannten Apparaten dadurch, daß Entwicklungs-, Reaktions- und Trockengefäß nicht fest verbunden sind miteinander, sondern durch Glasschliffe. Man kann deshalb den Apparat leicht reinigen. V.

M. Dennstedt. Natronkalkapparat für Elementaranalyse und Kohlensäurebestimmung. (Chem.-Ztg. 32, 77. [22./1. 1908.])

Die Abbildung des Apparates¹⁾ bedarf keiner weiteren Erklärung. Es empfiehlt sich, den Apparat nur



locker mit Natronkalk zu füllen und diesen im unteren Teil des Gefäßes mit Watte oder Glaswolle zu durchsetzen. Kaselitz.

P. Malherbe. Abgeänderter Maquennescher Kalíapparat. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 318. 15./8. 1907.)

1) Zu beziehen von Dittmar & Vierth, Hamburg 15, Spaldingstr. 148.

Das zylindrische Gefäß ist durch einen hohlen, eingeschliffenen Glasstopfen geschlossen, an dessen unterem Teil das in die Lauge eintauchende Spiraloehr angeschlossen ist. Die Gase treten durch ein seitlich angesetztes Rohr durch eine Bohrung des Stopfens in die Spirale, passieren die Lauge und verlassen den Apparat durch eine Einkerbung des Stopfens und ein zweites Seitenrohr. Durch eine Drehung des Stopfens wird der Apparat geschlossen. V.

A. Scholl. Herstellung und Aufbewahrung von alkoholischer Kalilauge. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 15, 343—344. 15./3. 1908. Münster i. W.)

Das Ätzkali wird im Eisenmörser in grobes Pulver verwandelt, im Erlenmeyerkolben mit kaltem Alkohol übergossen und unter Umschwenken im Wasserbade gelöst. Nach eintägigem Stehen wird in möglichst kohlensäurefreiem Raum in die durch Abbildung erläuterte Aufbewahrungs- und Abmeßflasche filtriert. C. Mai.

J. Rothe. Zur quantitativen Untersuchung von organischen Stoffen auf Metalle. (Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West 25, 105 [1907].)

Verf. bespricht eine Ausführungsform der von vornherein vorzunehmenden Zerstörung der organischen Substanz mittels eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure usw., welche sich bis jetzt bei der Untersuchung von Kautschuk, Hartgummi, Leder, Leim, Holz, Mehl, Stärke sowie bei der Prüfung von Milch, Bier, Tinte, und sogar auch bei paraffinhaltigem Material als leicht durchführbar gezeigt hat. —g.

P. Carles. Die Bestimmung der Weinsäure im Weinste in und in Weinhefen. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 355—357. 15./9. 1907.)

Bei der Methode zur Bestimmung der Weinsäure nach Goldenberg und Géraumont ist es von besonderer Wichtigkeit, daß das Calciumtartrat vollständig in Kaliumditartrat verwandelt wird. Der Verf. erreicht das in der Weise, daß er nicht die Carbonatlösung in die Säure fließen läßt, sondern umgekehrt: die Säure in die Carbonatlösung. Dann entweicht keine Kohlensäure, sondern sie bildet mit dem überschüssigen Carbonat Bicarbonat, wodurch der Kalk in Lösung bleibt. V.

A. C. Chapman und P. Whitteridge. Eine neue Methode zur Bestimmung der Weinsäure. (Analyst 32, 163—166. Mai. [10./4.] 1907.)

Die Verff. empfehlen, die Weinsäure durch Wismut in schwach essigsaurer Lösung zu fällen und den Niederschlag mit Permanganat zu titrieren; sie verfahren im einzelnen wie folgt: ca. 0,1 g Weinsäure wird in 40 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird, wenn erforderlich, mit Kalilauge, resp. Essigsäure neutralisiert, zum Sieden erhitzt, mit 15 ccm Wismutreagens versetzt und einige Minuten kräftig gerührt. Dann wird filtriert und mit heißem Wasser gewaschen; der Niederschlag wird mit 20 ccm 10%iger heißer Schwefelsäure vom Filter gelöst, und das Filter wird mit 30 ccm heißer Schwefelsäure ausgewaschen. Die erhaltene Lösung wird heiß mit 1%iger Permanganatlösung titriert, bis ca. 0,5 ccm Permanganat im Überschuß vorhanden sind, dann wird mit eingestellter Oxalsäurelösung zurücktitriert. Unter diesen Verhältnissen entsprechen 14 ccm 1%iger Permanganat-

lösung 0,1 g Weinsäure. Das Wismutreagens wird bereitet durch Lösen von 30 g Wismutnitrat in 20 ccm Eisessig und Verdünnen zu 300 ccm. Für die quantitative Fällung der Weinsäure ist das Anderthalbfache der theoretischen Menge an Wismut erforderlich. Freie Salpetersäure darf nicht vorhanden sein. Oxalsäure und Äpfelsäure werden mitgefällt und bestimmt, nicht dagegen Bernsteinsäure und Zucker. V.

F. Repiton. Qualitativer Nachweis von Phenacetin, Aspirin und Salophen. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 268—269. 15./7. 1907.)

Alle drei Substanzen enthalten eine Acetylgruppe; dem entsprechend tritt bei allen der Geruch nach Essigsäure auf, wenn man sie durch Erhitzen in einer Porzellanschale zersetzt. Phenacetin und Aspirin unterscheiden sich weiter durch ihre Löslichkeit in Wasser: Phenacetin löst sich im Verhältnis 1:1500, Aspirin im Verhältnis 1:100 in Wasser. Salophen gibt sich durch den Geruch nach Salol neben Essigsäure beim Erhitzen zu erkennen. V.

I. 6. Physiologische Chemie.

Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Pergament behandelten Proteosenlösung. (Nr. 195 646. Kl. 53i. Vom 7./11. 1905 ab. Dr. Karl Schwickerath in Bonn.)

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung von Manganverbindungen aus einer durch Aufschließen von Fischfleisch erhaltenen und mit Permanganat behandelten Proteosenlösung, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkali- oder Calciumpermanganat zu der neutralen oder höchstens schwach alkalischen Proteosenlösung hinzufügt und die Mischung auf 70—80° erhitzt. —

Wesentlich ist die Neutralität oder schwache Alkalinität der Proteosenlösung, weil sich sonst lösliche Manganverbindungen bilden, die sich nicht abscheiden lassen. Die Behandlung mit Permanganat dient zur Entfernung übelriechender und unangenehm schmeckender Verbindungen. Das Verfahren ist nicht mit der Abscheidung suspensidirter Substanzen durch Koagulierung von Eiweiß bei 70° zu verwechseln, da die im vorliegenden Fall vorhandenen Eiweißkörper bei dieser Temperatur noch nicht koaguliert werden. Kn.

Zd. H. Skraup. Über einige Spaltungen von Proteinen. (Österr. Chem.-Ztg. 11, 91 [1908].)

Der vorliegende Vortrag, in der Plenarversammlung des Vereins österreichischer Chemiker gehalten, verbindet mit einer kurzen Darlegung des Standes der Eiweißchemie Mitteilungen über eigene Arbeiten Skraups auf dem Gebiete der so wichtigen Proteine.

Emil Abderhalden und A. H. Koelker. Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der fermentativen Polypeptidspaltung unter verschiedenen Bedingungen. (Z. physiol. Chem. 54, 363—389. 17./2. 1908. [28./12. 1907.] I. Chem. Inst. d. Universität Berlin.)

Wie Verf. früher (Z. physiol. Chem. 51, 294 [1907]) Spaltversuche durch Fermentlösung, Hefepreßsaft, an Dipeptid, d-Alanyl-d-alanin, bei gleichbleiben-

der Menge desselben mit wechselnder Fermentkonzentration ausführten, so verfolgen sie nun den hydrolytischen Vorgang bei veränderter Dipeptidmenge, aber bei konstanter Fermentlösung. Es ergab sich: Je mehr Ferment im Verhältnis zum vorhandenen Dipeptid vorhanden ist, um so rascher erfolgt die Spaltung. Bei Beginn der Hydrolyse scheint eine Beschleunigung einzutreten.

Ferner wurde geprüft, an welcher Stelle l-Leucylglycyl-d-alanin und Glycyl-d-alanylglycine unter Anwendung von Pankreas- und Darmsaft gespalten werden. Die Verfolgung des Drehungsvermögens gibt hier ebenfalls Aufschluß, insofern die entstehenden möglichen Spaltprodukte andere Drehungen als das Ausgangsmaterial aufweisen. Das Leucylpeptid wurde in der Hauptsache zwischen Glycin und d-Alanin gespalten, das andere Tripeptid zwischen Glycin (1) und der d-Alanylgruppe. Gelegentlich dieser Arbeiten wurden Spaltversuche mittels des zu genannten Tripeptiden in Beziehung stehenden l-Leucylglycins und Glycyl-d-alanins ausgeführt. Jenes wurde rasch gespalten, dieses nur langsam oder gar nicht; d l-Leucylglycine, welches auch Spaltung erfuhr, rief, der l-Leucylglycineprobe zugesetzt, merkliche Hemmung der Hydrolyse hervor. —

Endlich wurden durch Versuche über den Einfluß von Aminosäurezusatz — d-Valin, d-Alanin — auf den Verlauf der Spaltung von Glycyl-l-tyrosin die bereits früher von E. Abderhalden und Alfred Gigo (Z. physiol. Chem. 53, 251 [1907]) erhaltenen Resultate bestätigt. —

Das Studium über die Dauer der Brauchbarkeit der benutzten Fermentlösungen ergab, daß die Wirksamkeit von Hefepreßsaft und von Pankreas- und Darmsaft nach und nach abnimmt, aber daß sie noch über einen Monat (im Eisschrank aufbewahrt) brauchbar sind. (Zymase büßt ihre Wirksamkeit dagegen bald ein.) — Verf. sind im Begriff, den Einfluß von Glykochol- und Taurocholsäure auf die Hydrolyse von Dipeptiden durch peptolytische Fermente festzustellen. — Sie weisen noch auf die Wichtigkeit der Benutzung von reinen optisch-aktiven Peptiden zu beschriebenen Untersuchungen hin. K. Kautzsch.

O. Kellner, C. Lehmann und W. Völtz. Die Wirkung nicht eiweißartiger Stickstoffverbindungen auf den Stickstoffsatz im Tierkörper. (Ar. f. d. gesamt. Physiol. 112, 339, 413; 113, 480; 115, 448. Fühlings landw. Ztg. 55, 730, 736.)

Zwischen O. Kellner und C. Lehmann bestehen Meinungsdifferenzen hinsichtlich der Frage, welches Verhalten stickstoffhaltige Körper nicht eiweißartiger Natur im Tierkörper zeigen. Die Versuche Lehmanns und Völtz' führten diese Forscher zu dem Schluß, daß Amidstoffe verschiedener chemischer Konstitution in bezug auf N- und Calorienbilanz auch im Tierkörper ein verschiedenes Verhalten zeigen; daß ferner die intraradikal gebundene NH₂-Gruppe (Glykokoll) weniger auf die Erhöhung des N-Umsatzes der Carnivoren wirkt, als die leicht abspaltbare Gruppe im Carboxyld (Acetamid); daß endlich dieselbe N-Menge in Form eines Amidgemisches im Tierkörper besser verwertet wird als in Form eines einzelnen Amids. O. Kellner tritt diesen Anschauungen entgegen. Nn.

M. Siegfried. Über Caseinokyrin. II. Mitteilung.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts Leipzig.) I. Bestätigung der Einheitlichkeit des Caseinokyriins durch Untersuchung des Phosphorwolframat. II. Anwendung der Carbaminoreaktion auf Kyrine. (Z. physiol. Chem. 50, 163 bis 173. 22./12. 1906. Leipzig.)

I. Die von Skraup und Witt aufgestellte Behauptung (Wiener Monatshefte 27, 663 [1906]¹⁾), daß Siegfriedsche Kyrinsulfat sei nicht einheitlich gewesen, und die Existenz des Kyrins sei daher nicht bewiesen, beruht auf der von den genannten Forschern gemachten Annahme, daß das von ihnen erhaltene Produkt mit dem Siegfriedschen identisch gewesen sei. Verf. betont dagegen, daß Skraup und Witt selbst dann nicht zu dieser Annahme berechtigt gewesen wären, wenn sie die Umfällung des Rohproduktes in genau derselben Weise ausgeführt hätten, wie er angegeben hat; auch dann hätte festgestellt werden müssen, ob das gereinigte Sulfat die von ihm ermittelte Zusammensetzung besaß. Überdies haben Skraup und Witt aber unter ganz anderen Bedingungen umgefallt (vgl. Original). — Skraup und Witt haben in der erwähnten Mitteilung einen neuen Weg zur Prüfung der Einheitlichkeit von Produkten die sich durch Einwirkung von Salzsäure auf Casein bilden und durch Phosphorwolframsäure fällbar sind, gezeigt. Die Anwendung dieses Weges auf Kyrinsulfat sollte bestätigen, daß dieser Körper von Verunreinigungen frei vorgelegen hatte. In der Tat hat die Untersuchung nach Skraup und Witt die Einheitlichkeit des Caseinokyriins von neuem erwiesen.

II. Beim Einleiten von Kohlensäure in Glykollösung bei Gegenwart von Kalkhydrat entsteht das Calciumsalz der Carbaminoessigsäure, welches durch Erhitzen des Filtrates in Glykokoll und Calciumcarbonat zerfällt. Durch Bestimmen des letzteren und des Stickstoffs kann man das Atomverhältnis $\text{CO}_2 : \text{N}$ feststellen. Wenn man weiß, wieviel Kohlensäure ein Körper mit mehreren N-Atomen bindet, so kann man finden, wie viele von seinen N-Atomen die Carbaminoreaktion geben. Eiweißkörper usw. müssen ein kleineres Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{N}$ geben als die Summe ihrer Spaltungsprodukte, da bei der Spaltung sicher N-haltige Gruppen frei werden, die in der Verbindung die Carbaminoreaktion nicht geben (Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmungen). Beim Caseinokyrin war das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{N}$ wirklich ein viel kleineres als bei seinen Spaltungsprodukten; beim Fibrinokyrin zeigten sich noch größere Unterschiede. *Bucky.*

E. Pozzi-Escot. Abänderung des Ureometers von

Regnard. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 263—264. 15./7. 1907.)

Die Kautschukverschlüsse des Regnard schen Ureometers sind durch eingeschliffene Hohlglasstopfen ersetzt, deren einer ein Gasableitungsrohr trägt, und deren anderer mit einer nach außen führenden Lochung versehen ist, um durch Drehung desselben einen Überdruck im Apparat beseitigen zu können. *V.*

¹⁾ Vgl. diese Z. 20, 1531 (1907).

Huguet. Harnanalyse. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 313—316. 15./8. 1907.)

Der Verf. gibt eine Anweisung der für eine Harnanalyse erforderlichen Bestimmungen; für eine vollständige Analyse wird verlangt: Bestimmung des Extrakts, des Stickstoffs, der Salze, der ternären Substanzen, der Dichte, der Oberflächenspannung, der Farbe, der Acidität, des Zuckers, des Eiweiß und eine kryoskopische und mikroskopische Prüfung. *V.*

W. Lubimenko. Einfluß der Zuckerabsorption auf die Keimungsvorgänge der Pflanzen. (Compt. r. d. Acad. sciences 143, 130 [1906].)

Die Frage, ob höhere Pflanzen die Fähigkeit, Zucker zu vergären, besitzen, ist für die Theorie der Atmung von großer Bedeutung. Verf. prüfte den Einfluß verschiedener Zuckerarten auf den Atmungsquotienten an Pinusembryonen bei Gegenwart von Sauerstoff, also unter Ausschluß intramolekularer Atmung. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Embryonen ihr Trockengewicht im Dunkeln nur in Saccharose und Galaktose vermehren. In allen anderen Zuckern nimmt das Trockengewicht ab, obwohl weniger als in reinem Wasser. Die Atmungsquotienten liegen sehr hoch bei Saccharose, weniger hoch bei Glucose und Lävulose und können nur durch eine der Hefengärung ähnliche Fermentation erklärt werden.

Nn.

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate u. Großindustrie (Mineralfarben).**Verfahren zur Herstellung von Alkalimanganaten.**

(Nr. 195 532. Kl. 12n. Vom 27./8. 1904 ab.
Dr. O. Dieffenbach in Darmstadt.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur technischen Gewinnung von Alkalimanganaten aus Mangansuperoxyd oder anderen Oxyden des Mangans, die in starken alkalischen Laugen suspendiert sind, mittels Permanganaten, dadurch gekennzeichnet, daß man dafür Sorge trägt, daß die Alkalilösungen, in denen die Manganoxyde unter Erhitzung in starker Bewegung erhalten werden, jeweils nur sehr geringe Mengen von Permanganat enthalten.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das zur Manganatbildung erforderliche Permanganat durch die chemische oder elektrolytische Oxydation eines Teils des bereits vorhandenen Manganats stets von neuem in der Lösung selbst erzeugt.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung anderer Oxydationsmittel an Stelle des Permanganats zur Einleitung des Prozesses. —

Die Durchführbarkeit des Verfahrens ist insfern überraschend, als Alkalimanganate leicht nach der Gleichung

$$3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$$
 in Permanganate und Mangansperoxyd zerfallen, so daß nicht angenommen werden konnte, daß die umgekehrte Reaktion praktisch durchführbar sein soll.

Kn.

Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer Quecksilberkathode. (Nr. 193 768. Kl. 12l. Vom 28./4. 1906 ab. J. J. Rink in Kopenhagen.)

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer Quecksilberkathode und bei gesonderter Speisung des an die Anode grenzenden Teiles der Arbeitslösung, dadurch gekennzeichnet, daß unter entsprechender Teilung des Arbeitsraumes mittels eines Diaphragmas nicht nur in der an das Quecksilber, sondern auch in der an die Anode grenzenden Schicht eine hohe Konzentration der Arbeitslösung aufrecht erhalten wird. —

Bei dem bisher bekannten Verfahren mit zwei Konzentrationskreisen mußte man eine verd. Anodenlösung bei ausschließlich wagerechter Anbringung der Elektroden und verhältnismäßig großem Elektrodenabstand anwenden. Außerdem ist das vorliegende Verfahren hinsichtlich der Anwendung von Diaphragmen von den bekannten dadurch unterschieden, daß sich im Gegensatz zu diesen hier auf beiden Seiten des Diaphragmas gleichartige Flüssigkeitsschichten befinden. Geeignete Vorrichtungen sind in der Patentschrift dargestellt. *Kn.*

Müntz und Lainé. Über intensive Nitrifikation und Salpeteranlagen. (Bll. Soc. d'Encouragement 1907, 951.)

Verff. haben in der sehr eingehenden Arbeit die Bedingungen der Salpeterbildung studiert und in dem Torf ein ganz besonderes gutes Medium der Nitrifikation erkannt. Die industrielle Verwertung des Torfes zur Salpeterdarstellung halten Verff. für eine überaus wichtige nationale und wirtschaftliche Frage. Der Torf liefert alles, was zu einer Salpeteranlage notwendig ist: Wärme und Ammoniak. Auf die sehr interessanten Ausführungen kann hier nicht eingegangen werden, doch muß ausdrücklich auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Nn.*

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien. (Nr. 195 639. Kl. 12i. Vom 19./5. 1905 ab; Priorität vom 12./11. 1904 auf Grund der Anmeldung in den Vereinigten Staaten von Amerika. M. Couleuri in Buchillon, Schweiz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Zusatz von Chromat unter Erhaltung der Neutralität der Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man zu letzterem Zweck dem Elektrolyten ein Chlorid eines solchen Metalls zusetzt, das durch Alkali aus seinen Salzlösungen als Oxyd oder Hydroxyd gefällt wird. —

Das Verfahren hat gegenüber älteren vor allem den Vorzug, daß kein starker Geruch des Elektrolyten auftritt, der mit Verlusten von Chlor verbunden ist, daß ferner keine starke Platinabnutzung und keine Bildung gefärbter Rohprodukte eintritt. Unter Umständen werden unter Mitwirkung der bei der Reaktion gebildeten Hypochlorite wertvolle Nebenprodukte erhalten, z. B. bei Anwendung von Bleichlorid als Zusatz Bleisuperoxyd. Die Stromausbeute ist etwa 90% für Kaliumchlorat und 85% für Natriumchlorat. *Kn.*

P. Rohland. Zur Theorie des Solvay-Sodaprozesses auf Grundlage physikalisch-chemischer Gesetze. (Österr. Chem.-Ztg. 11, N. F., 62—64. 1./3. 1908. Stuttgart.)

Darstellung des Solvayverfahrens vom Standpunkte

der Dissoziationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes unter Hinweis auf seine Nachteile gegenüber dem Leblancverfahren. *M. Sack.*

F. Willy Hinrichsen. Über die Darstellung von reinem Chlorammonium. (Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West 25, 290—293. 1907.)

Zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmungen des Stickstoffs wurde reines Chlorammonium folgendermaßen dargestellt: Eine bestimmte Mischung einer Kupfersulfatlösung mit Salpetersäure wurde unter Anwendung rotierender Anode oder bei feststehenden Elektroden und bewegtem Elektrolyt nach F r a r y (Z. f. Elektrochem. 13, 308 [1907]) elektrolysiert, wobei die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird. Die gewonnene Lösung von Ammoniumsulfat wurde in einen Exsiccator gegossen, der eine Platingschale mit verd. Salzsäure enthielt, und mit überschüssigem gelöschten Kalk versetzt. Der Exsiccator wurde evakuiert, wodurch das Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen wurde. Das nach Verdampfen der überschüssigen Salzsäure in der Schale zurückbleibende Ammoniumchlorid wurde mehrfach in Quarz sublimiert. Die verwandten Reagenzien wurden nach den im Original gleichfalls angegebenen Verfahren gereinigt. *M. Sack.*

Verfahren zur Herstellung von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässriger Lösung. (Nr. 196 260. Kl. 12k. Vom 29./1. 1907 ab. E m i l N a u m a n n in Köln.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Salmiak durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Verwendung überschüssig bemessenen Kochsalzes solche Konzentrationsverhältnisse wählt, daß die schließlich erhaltene heiße Lauge einen Salmiakgehalt von weniger als 75 Teilen auf 100 Teile Wasser aufweist.

Bei den bisherigen Verfahren zur Salmiakdarstellung durch Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat erhielt man beim Erkalten der Lösungen einen sulfathaltigen Salmiak, der erst einer Reinigung unterworfen werden mußte. Nach vorliegendem Verfahren wird ein reiner Salmiak erhalten, indem durch den Kochsalzüberschüß entsprechende Mengen Sulfat ausgeschieden werden, von denen die heiße Lösung getrennt wird, worauf sie nach dem Erkalten nur Salmiak ausscheidet. Die Erkaltungsmutterlaugen werden nach Zusatz von Ammoniumsulfat wiederum mit überschüssigem Kochsalz behandelt. *Kn.*

Verfahren zur Hydratisierung von Oxyden des Mangans. (Nr. 195 524. Kl. 12n. Vom 27./8. 1904 ab. Dr. O. Dieffenbach in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Hydratisierung von mineralischen oder sonst schwer angreifbaren Oxyden des Mangans, insbesondere von Mangandioxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit alkalischen Laugen, eventuell unter Druck, erhitzt. —

Es hat sich gezeigt, daß man natürliches Mangansuperoxyd durch geeignete Behandlung leicht hydratisiert und ihm dadurch die energischeren Eigenschaften des künstlich hergestellten erteilen kann. Man setzt z. B. 200 g feingepulverten mineralischen Braunstein mit 1000 ccm 30%iger Natron-

lauge während 10 Stunden im Autoklaven einer Temperatur von 185°, entsprechend einem Druck von 8 Atmosphären, aus und trennt dann das erhaltene Reaktionsprodukt durch Abfiltrieren und Auswaschen von dem Alkali. Bei höherer Alkali-konzentration bedarf es zur Erreichung der gleichen Resultate, wie oben, geringerer Drucke. So konnte mittels 50%iger Natronlauge eine Hydratisierung schon bei 3 Atmosphären in 12 Stunden, mittels 65%iger bei gewöhnlichem Druck in 20 Stunden erzielt werden. W.

W

J. J. M. A. Vermeesch. Herstellung von Kupferoxyd-ammoniaklösungen. (U. S. Pat. Nr. 850 695 vom 16./4. 1907.)

Das Verfahren zielt auf die Herstellung metallischer Ammoniakverbindungen, insbesondere von Kupferoxydammoniak, hin und besteht im wesentlichen darin, Ammoniakwasser und Luft in ununterbrochenem Kreislauf derartig auf das Metall wirken zu lassen, daß jeder Ammoniakverlust vermieden und eine möglichst konz. Lösung der metallischen Ammoniumverbindung erhalten wird.

Die untenstehende Abbildung veranschaulicht einen Apparat, der zur Durchführung dieses Ver-

schlange 15 angebracht ist. Der ganze leere Raum des Zylinders ist mit Kupferspänen aufgefüllt und bis zu der Linie 16, die sich etwas oberhalb der Einmündung des Stutzen 12 befindet, mit Ammoniakwasser. Durch Rohr 10 wird mit Ammoniak versetzte Preßluft dem Injektor 11 zugeführt, der durch Stutzen 12 das in dem Reaktionszylinder 1 enthaltene Ammoniakwasser absaugt und das Gemenge von Luft Ammoniak und Wasser durch Rohr 13 in den unter dem durchbrochenen Boden 14 befindlichen Raum führt, von wo es durch die Kupferspäne nach oben steigt und auf letztere lösend einwirkt. Die in dem oberen Teil des Zylinders sich ansammelnden Ammoniakdämpfe streichen durch Rohr 2 in den Kondensator 5, in welchem aus Rohr 17 beständig Wasser niederrieselt, das auf dem Wege nach unten durch die Kokssstücke mehr und mehr mit Ammoniak gesättigt wird und sich schließlich auf dem Boden des Kondensators ansammelt, um von hier durch die Dampfstrahlvorrichtung 6 abgesaugt und in den oberen Teil des Mischzylinders 8 durch Rohr 9 staubförmig eingeführt zu werden. Die aus dem Kondensator 5 abgesaugte Flüssigkeit wird durch den Dampf in Rohr 7 erwärmt, wodurch das Entweichen des Ammoniaks erleichtert und gleichzeitig die durch die Verdampfung verursachte Verringerung der Temperatur ausgeglichen wird. In dem Mischzylinder 8 begegnet die in einem feinen Schauer niederfallende Flüssigkeit dem durch Rohr 9 eingeführten Strom frischer Preßluft, die dabei mit Ammoniak geschwängert und in diesem Zustand durch die Rohre 10 und 13, sowie Injektor 11 in den Reaktionszylinder 1 geleitet wird. Auf diese Weise wird das bei 3 entweichende Ammoniak immer wieder verwertet. Die zum Kondensieren der Ammoniakgase dienende Wassermenge bleibt stets die gleiche, da das durch Rohr 7 in den Mischzylinder 8 zugeführte und am Boden des Zylinders sich ansammelnde Wasser, sobald es eine gewisse Höhe erreicht, das Schwimmventil 31 öffnet, worauf es durch den in dem Zylinder herrschenden Luftdruck nach oben in das Rohr 17 und wieder in den Kondensator 5 gedrückt wird. Die in letzterem von Ammoniak befreite Luft entweicht durch Rohr 19 ins Freie.

W. Marckwald und B. Keetman. Notiz über das Ionium. (Berl. Berichte 41, 49—50. 18./1. 1908. [23./12. 1907]. Berlin.)

fahrens benutzt werden kann. Der Reaktionszylinder 1 ist an seinem oberen Ende durch Rohr 2 mit dem Boden des Kondensators 5 verbunden, der mit Koksstücken gefüllt ist. Der von letzterem ausgehende Dampfstrahlapparat 6, welchem durch Rohr 20 Dampf zugeleitet wird, setzt sich durch Rohr 7 bis zum oberen Teil des Zylinders 8 fort, wo es in eine Brause beliebiger Form endigt. Der Kondensator 5 ist an seinem oberen Teil durch Rohr 17 mit einem Behälter 21 verbunden, der mit einem Schwimmventil 31 versehen ist und durch ein Seitenrohr 18 mit dem unteren Teil des Zylinders 8 in Verbindung steht. Rohr 9 sorgt für Zuführung von Preßluft in diesem Zylinder, während das von seinem oberen Teil ausgehende Rohr 10 nach dem Injektor 11 führt und durch Stutzen 12 mit dem oberen Teil und durch Rohr 13 mit dem unteren Teil des Reaktionszylinders 1 verbunden ist. Dicht über der Einmündung des Rohres 13 ist der letztere mit einem durchbrochenen gewölbten Boden versehen, während in seinem oberen Teil eine Kühl-

Verff. haben bei der Untersuchung von Uranerzen einen neuen radioaktiven Bestandteil entdeckt, den sie für identisch mit dem von Boltwood¹⁾ und von O. Hahn²⁾ gefundenen „Ionium“ halten. Sie beschreiben den Weg zum Nachweis und die übereinstimmenden Eigenschaften. Die Trennung von Thorium ist noch nicht gelungen. Das Ionium wird nicht in den Rückständen, sondern in den Mutterlaugen der Uranfabrikation gesucht werden müssen; es scheint das Zwischenprodukt zwischen Uran oder Uran X und Radium zu sein. — Verff. fanden im Autunit (10 g) kein Blei, eine Tatsache von Bedeutung, da man das Blei als Endprodukt der radioaktiven Umwandlung des Urans ansehen will.

¹⁾ Am. J. Science [4] 24, 370 (1907).

²⁾ Berl. Berichte **40**, 4415 (1907).

W. Manchot und W. Kampschulte. Über die sauren Eigenschaften des Ozons. (Berl. Berichte 40, 4984—4990. 28./12. [7./12.] 1907. Würzburg).

Der Inhalt der Arbeit bestätigt die Vermutung von B a e y e r und V i l l i g e r, daß das Ozon ein Säureanhydrid sei. Diese Bestätigung gelang durch Studium des Verhaltens gegen verschiedene Basen. Gekühltes flüssiges Ammoniak färbt sich beim Einleiten von Ozon intensiv orangerot; beim Eintragen der Flüssigkeit in gekühlte Titanschwefelsäure läßt sich Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Die Nebelbildung, welche Ozon und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur geben, beruht nicht auf Bildung von Ammoniumnitrat und -nitrit, sondern spricht ebenfalls für die saure Natur des Ozons. Organische Basen geben dieselbe Erscheinung. Die Ozonverbindungen der Ätzalkalien liefern bei Zersetzung ebenfalls Wasserstoffsperoxyd. Die Beständigkeit dieser Verbindungen fällt vom Cäsium-derivat zum Lithiumderivat; sie spalten weder in der Hitze, noch bei Zimmertemperatur Ozon ab. Ganz ähnlich verhalten sich die Alkalierdmäler. Die Bildung der Verbindungen ist bei beiden Gruppen von starker Wärmeentwicklung begleitet. Wasser bewirkt schnelle Zersetzung, wodurch die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung sehr erschwert wird. — Verff. führen zum Schluß folgende Beobachtungen an: Starkes Ozon raucht an feuchter Luft, mit Lackmuspapier und anderen Indicatoren gibt es die Reaktionen der Säuren, es macht Wasser leitend für den elektrischen Strom. Einige Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen daß die sauren Eigenschaften zum Teil auch einem Zersetzungspunkt (eines Hydrates) zuzuschreiben sind. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Bucky.*

G. Oddo. Anwendung der Schwefelmineralien Siziliens für die Fabrikation der Schwefelsäure. (Bollettino Ufficiale del Ministero d'Agricoltura, Industria e Commercio 1908, 361.)

Verf. hat die Frage untersucht, ob der sizilianische Schwefel zur Fabrikation der Schwefelsäure geeignet ist und welche Vorteile er gegenüber den allgemein angewandten Kiesen bietet. Nach Verf. ist dieses Material für die Bleikammerfabrikation, sowie für das Kontaktverfahren, und im allgemeinen für alle Zwecke, wo SO_2 erzeugt werden muß, vorteilhaft. Gegenüber den Kiesen hat Schwefel den Vorteil, einen reineren und konz. Gasstrom zu liefern, was eine größere Reinheit der Säure verursacht. Außerdem erhält man eine beträchtliche Ersparnis an Arbeitslöhnen und eine größere Dauer der Anlagen. Die Verbrennung ist sehr regelmäßig, und der Strom ist warm genug, um das Funktionieren des Gloverturmes zu bewirken. Die Verluste an Schwefel sind sehr klein und viel geringer als bei den Kiesen. Diese Verluste sind nur auf die Zersetzung des in den Mineralien enthaltenen CaCO_3 zurückzuführen und können größtenteils durch den Gebrauch des vom Verf. vorgeschlagenen neuen Ofens beseitigt werden. In diesem Ofen wird die Verbrennungsfläche mit einem Luftstrom gekühlt, so daß keine Überhitzung stattfinden kann. Nach Verf. kann der Wert der Einheit des sizilianischen Schwefels um $1\frac{1}{2}$ mal größer als in den Kiesen geschätzt werden; seine Anwendung ist also auch ökonomisch als vorteilhaft zu bezeichnen. Würde man nur ein Viertel des italienischen Konsum-

Schwefels an Stelle der Kiese in Gebrauch nehmen, so würde Sizilien von der heutigen Schwefelkrise Bolis.

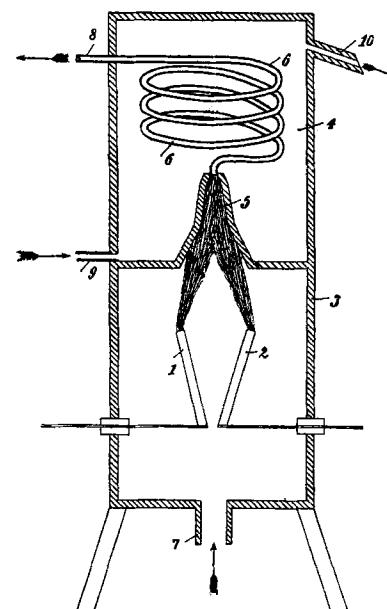
Verfahren zur Reinigung von Arsenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten. (Nr. 195 437. Kl. 12i. Vom 15./7. 1906 ab; Zusatz zum Patente 179 513 vom 20./6. 1905. Verein Chemischer Fabriken in Mannheim.)

Patentansprüche: 1. Anwendung des durch Patent 179 513 geschützten Verfahrens zur Reinigung von Arsenchlorverbindungen in dampfförmigem Zustand enthaltenden Gasen mittels Ölen zur Reinigung von Arsenchlorür enthaltenden Flüssigkeiten, wobei jedoch die Benutzung leicht spaltbarer Fett-säureglyceride zur Reinigung von arsenhaltigen Mineralsäuren ausgeschlossen sein soll.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeiten, bevor sie mit dem reinigenden Öl in Berührung kommen, abkühlt. —

Das Verfahren beruht auf der großen Affinität des Arsenchlorirs zu Ölen, namentlich Mineralölen. Wenn das Arsen nicht als Arsenchlorür vorhanden ist, muß es in dieses übergeführt werden, da das Öl sonst nicht die angegebene Wirkung hat. *Kn.*

Ofen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Luft im elektrischen Lichtbogen mit von außen gekühlter Lichtbogenkammer und an diese anschließender Kühlslange. (Nr. 196 114. Kl. 12i. Vom 20./6. 1906 ab. A. G o r b o f f und V l a d i m i r M i t k e v i t c h in St. Petersburg.)



Patentanspruch: Ofen zur Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Luft im elektrischen Lichtbogen mit von außen gekühlter Lichtbogenkammer und an diese anschließender Kühlslange, dadurch gekennzeichnet, daß die unmittelbar mit der Kühlslange 6 in Verbindung stehende Decke der Lichtbogenkammer 3 über dem Einmündung der Kühlslange sich

1) S. diese Z. 20, 1068 (1907).

verjüngenden Kanal 5 ausgebildet ist, welcher von dem durch den eingeführten Luftstrom nach oben geblasenen Lichtbogen vollkommen ausgefüllt werden kann, so daß einerseits die gesamte, den Apparat passierende Luft der Einwirkung des Lichtbogens unterliegen muß, andererseits die Reaktionsprodukte sofort nach Passieren des Lichtbogens der Einwirkung der Kühlvorrichtung unterliegen, ohne nochmals mit dem Lichtbogen in Berührung zu kommen. —

Die Vorrichtung ermöglicht eine schnelle Abkühlung der gebildeten Stickstoffoxyde innerhalb der Grenzen zwischen der Temperatur des Lichtbogens einerseits und etwa 500° andererseits, innerhalb deren diese Oxyde labil sind. Durch die schnelle Überschreitung dieser Grenze wird eine Zersetzung der Stickstoffoxyde vermieden und somit die Ausbeute erhöht. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen. (Nr. 196 112. Kl. 12i. Vom 4./2. 1906 ab. Salpetersäure-industrie-Gesellschaft, G.m.b.H. in Gelsenkirchen.)

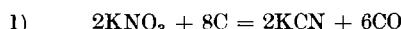
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen, wie sie beispielsweise bei der Behandlung von atmosphärischer Luft mit elektrischen Entladungen erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des den heißen nitrosen Gasen zur Kondensation zuzusetzenden Wassers oder Wasserdampfes so bemessen wird, daß aus diesem Gemisch erst bei einer unter 100° liegenden Temperatur die Ausscheidung von Salpetersäure beginnt. —

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung metallener Kühleinrichtungen bis zur Abkühlung der Gase auf etwa 100°. Diese sind wirksamer und billiger als Kühleinrichtungen aus Steinzeug, die bei hohen Temperaturen außerdem wenig haltbar sind. Man hat noch ferner den Vorteil, daß man keine Reaktionsgase von hohem Stickoxydgehalt zu verwenden braucht. Solche dünneren Gase können auf elektrischem Wege mit bedeutend besserer Wattausbeute hergestellt werden als höherprozentige, außerdem enthalten die Gase bei ihrer Kondensation so wenig Stickstoffoxyde, daß die gewonnene Säure praktisch von gelösten Stickstoffoxyden frei ist. *Kn.*

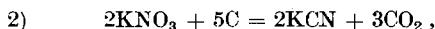
Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten. (Nr. 196 372. Kl. 12k. Vom 7./2. 1907 ab. Dr. G. Müller in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Cyaniden durch Erhitzen von Nitraten oder Nitriten mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Metallen, Metalloxyden oder -hydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung bzw. Entzündung in geschlossenen drucksicheren Gefäßen erfolgt. —

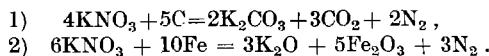
Das Verfahren verläuft nach den Gleichungen



oder



vorzugsweise nach der zweiten, da hauptsächlich Kohlensäure gebildet wird. Es ist nämlich die bei der Entzündung freiwerdende Wärmemenge so groß, daß die zunächst nach den Gleichungen



gebildeten kohlensäuren oder ätzenden Alkalien zum Schmelzen kommen und Cyanid bilden. Die Vergeblichkeit der bisherigen Versuche ist darauf zurückzuführen, daß das gebildete Cyanid durch noch nicht angegriffenen Salpeter zersetzt wurde, was bei vorliegendem Verfahren durch die Schnelligkeit der Reaktion vermieden wird. *Kn.*

Verfahren zur Haltbarmachung von Wasserstoffperoxydösungen. (Nr. 196 370. Kl. 12i. Vom 19./4. 1907 ab. Dr. Joseph Arndts in Paderborn.)

Patentanspruch: Verfahren zur Haltbarmachung von Wasserstoffperoxydösungen, gekennzeichnet durch den Zusatz geringer Mengen von Substanzen aus der Gruppe der Gerbsäuren oder von Gallussäure oder von Pyrogallussäure. —

Der Zusatz hat nicht die Nachteile wie ein solcher von Schwefel-, Phosphor- oder Salzsäure, die in ziemlich großer Menge zugesetzt werden mußten und außerdem schädliche Wirkungen herbeiführen könnten. *Kn.*

II II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Aus dem Aprilbericht von Schimmel & Co., Miltitz.

Ayapanaöl. Dieses im Vorjahr zuerst bekannt gewordene Öl ging der Firma wieder aus derselben Quelle, der französischen Insel Mayotta, sowie aus Ceylon zu, wo das Öl, ebenso wie der Aufguß der Blätter der Stammplante, Eupatorium triplinerve Vahl, als Heilmittel gegen verschiedenerlei körperliche Beschwerden dient. Chemisch ist das Ayapanaöl kürzlich von Semmler (s. d. Ref.) untersucht worden.

Bergamottöl. von der Insel Ischia stammend, war wegen seines Produktionsortes von Interesse; die Konstanten waren: D_{15}^{15} 0,8828; $a_D + 13^\circ$; S. Z. 1,8; E. Z. 96,4 = 33,7% Ester; Abdampfrückstand 5,2%; löslich in 0,3 Vol. 70%ig. Alkohols.

Camphoröl. Bei einer Fraktion Kp. 175,5 bis 177°, $a_D + 39^\circ 46'$, wurde aus der starken Rechtsdrehung auf die Gegenwart von d-Limonen (neben dem von Wallach früher nachgewiesenen Dipenten) geschlossen. Indirekt wurde das Vorhandensein von Limonen durch die Drehung des in CHCl_3 gelösten Gemenges der Tetrabromide, direkt durch Isolierung des β -Limonennitrosochlorids und weiterhin des β -Nitropiperidids (auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in CHCl_3 bzw. Petroläther) erwiesen.

Citronellöl. Während javanisches Öl im allgemeinen linksdrehend ist, ist man neuerdings auch rechtsdrehenden Ölen begegnet, deren Rotation bis $+1^\circ 47'$ betrug. Ein bestimmtes Öl hatte $a_D + 0^\circ 10'$, E. Z. nach Acetylierung 238,1 = 79,7% Gesamtalkohole, und war in 1 Vol. 80%igen Alkohols löslich.

Heracleumöl, aus den trockenen Samen von *H. giganteum* in einer Ausbeute von 2,94% destilliert, hatte die Konstanten: D_{15}^{15} 0,8738; $a_D + 1^\circ 0'$; n_D^{20} 1,42402; S. Z. 3,7; E. Z. 281,9; E. Z. nach Acetylierung 311,8 und war in 1,2 und mehr Vol. 80%igen Alkohols löslich.

Niauliöl aus Neukaledonien zeigte kräftigen Eucalyptolgeruch und enthielt gegen 40% Eucalyptol. Von den Konstanten war das hohe spez. Gew. 0,9284 (Handelsöle: 0,906—0,922) bemerkenswert.

Schlangenwurzelöl von Asarum canadense wurde aus den Wurzeln mit und ohne Fasern, wie auch aus den Fasern allein destilliert.

Terpentinöl. Auf Grund der bei der Untersuchung des Ysopöls (s. u.) gemachten Erfahrungen, nach denen der Siedepunkt des β -Pinens höher als der des α -Pinens lag, wurden die Nachläufe von amerikanischem Terpentinöl durch Oxydation mit alkalischem Permanganat auf nopolnaures Na verarbeitet. Sowohl aus einer Fraktion Kp. 161,5—162,5°, wie besonders aus einer solchen vom Kp. 164—166° wurden reichliche Mengen dieses Salzes erhalten, und es kann die letztere Fraktion als hauptsächlich aus β -Pinen bestehend angesehen werden.

Wurmsamenöl, Baltimore. Im Vergleich zu dem in früheren Jahren destillierten Öle haben sich in letzter Zeit die Eigenschaften dieses amerikanischen Öles erheblich geändert. So ist das spez. Gew. von 0,96—0,98 auf 0,93—0,95 gesunken, und die Löslichkeit (früher in 10 Vol. 70%igen Alkohols löslich) tritt nur noch mit 80%igem Alkohol ein. Da eine Verfälschung mit Terpentinöl ausgeschlossen war, wurde vermutet, daß neuerdings nach einem anderen Verfahren destilliert würde. Es wurde festgestellt, daß in dem Öl eine durch Kochen mit Wasser leicht veränderliche Verbindung enthalten ist; hierbei wird das Öl leichter und in 70%igem Alkohol unlöslich. Vielfache in Amerika unternommene Destillationen führten aber nicht mehr zu dem alten, schweren und löslicheren Öl; es wurden daher seitens der Verff. selbst mit eingeführtem amerikanischem Kraut Destillationsversuche angestellt. Es zeigte sich, daß bei schneller Destillation der zerquetschten Samen ein bedeutend besseres, d. h. schwereres und löslicheres Öl erhalten wird, besonders, wenn man durch Warmlaufenlassen des Destillationsgutes eine bessere Trennung von Öl und dem in die Blase zurückfließenden Wasser herbeiführte und somit die Gefahr von Verlusten durch Zersetzung des im Wasser enthaltenen Ölanteiles vermied. Für die rationelle Destillation des Wurmsamenöles im Großen werden besondere Maßnahmen empfohlen, die die bei der eigenen Destillation gemachten Erfahrungen berücksichtigen und im allgemeinen darin gipfeln, das Öl wieder genau nach der früher üblichen Methode, von der man jedenfalls im Laufe der Zeit abgewichen ist, zu destillieren.

Die chemische Untersuchung des Wurmsamenöles führte zu folgenden Ergebnissen. Das verarbeitete Material hatte die Konstanten: D¹⁵ 0,9768, α_D —4° 29', n_D 1,47850, S. Z. 0, V. Z. 8,4, nach Acetylierung 280,1; löslich in 4 Vol. 70%igen Alkohols. Da ein oberhalb 100° sich heftig zersetzen der Körper anwesend war, mußte bei hohem Vakuum fraktioniert werden. In den niedrig siedenden Anteilen wurden nachgewiesen: p-Cymol (etwa 20 bis 25% des Öles), sehr wahrscheinlich auch Sylvestren, aus der bekannten Reaktion der Fraktion zu schließen; ferner d-Campher und wahrscheinlich Safrol. Hauptbestandteil war der früher schon beschriebene Körper $C_{10}H_{16}O_2$, der nach Unter-

suchungen von Brüning der Träger der wormwidrigen Wirkung des Öles ist und *Ascaridol* benannt wurde. Chemisch den Körper zu charakterisieren, gelang nicht. Besonders bemerkenswert war der Körper dadurch, daß er, auf 130—150° erhitzt, sich unter plötzlichem Aufkochen explosionsartig zersetzte, bisweilen unter Selbstentzündung. Mischt man den Körper mit gleichen Mengen Cymol, so trat die Zersetzung gegen 190—195° auf und verlief viel ruhiger. Bei diesem Zerfall wurde das Auftreten eines gesättigten Gases, wahrscheinlich Äthan und Propan, beobachtet. Das flüssige Produkt der Reaktion hatte nach der Destillation im Vakuum den konstanten Kp_{4—5} 98,5—99,5°, D¹⁵ 1,0266, α_D 0, n_D 1,46545 und die Formel der Ausgangssubstanz $C_{10}H_{16}O_2$. Mit Ameisensäure bildete Ascaridol Cymol, ebenso mit Zn-Staub in Eisessiglösung, wobei auch Carvenon auftrat. Bei der Oxydation mit KMnO₄ wurden neben Ameisensäure und Essigsäure vorwiegend Isobuttersäure und eine inaktive einbasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ erhalten, die keine Ketonsäure war, beim Mischen mit Wasser oder Alkohol erwärmt und unter gewöhnlichem Druck erhitzt Methylheptenon ergab. Das aus dem Ascaridol erhaltene Umlagerungsprodukt gab mit Ameisensäure oder mit Zn-Staub und Eisessig kein Cymol, mit ersterer aber ein Keton $C_8H_{14}O$. Die Oxydation lieferte keine charakteristischen Körper.

Ysopol wurde aus dem Kraut eigener Kulturen in verschiedenen Wachstumsstadien (blühend und abgeblüht) destilliert. In den terpentinartig riechenden Vorläufen, besonders in der Fraktion Kp. 164—166°, war in reichlicher Menge β -Pinen (Nopinen) vorhanden, das durch seine Oxydationsprodukte charakterisiert wurde. Bis 170° siedeten 11,5% des Öles. Cineol, Thujon oder Thujylalkohol wurden, im Gegensatz zu anderweitigen früheren Angaben, nicht gefunden. Der Hauptbestandteil des Öles (45%) war ein gesättigtes Keton, das von Wallach aus Nitrosopinen durch Reduktion dargestellte Pinocamphon $C_{10}H_{16}O$; Kp. 211 bis 212°; D¹⁵ 0,9662; α_D —13° 42'; n_D^{20} 1,47421; Mol.-Refr. gef. 44,4. Charakteristische Derivate: Dibromid $C_{10}H_{14}OBr_2$, F. 93—94° ohne Zers.; Semicarbazone, F. 228—230° und 182—183°; Oxim, F. 37—38°; durch Oxydation: 1-Pinonsäure, F. 69,5 bis 70,5°.

Von neuen Ölen werden beschrieben:

Aus Mayotta ein Basilicumöl einer unbekannten Art, das esdragonartig roch und 38% Eugenol enthielt; ein anderes, von B. Canum stammendes Öl gleicher Herkunft, das als entcampert bezeichnet war, enthielt noch reichliche Mengen d-Campher. Ein aus einer als „Menthesauvage“ bezeichneten Pflanze gewonnenes Öl roch nach Terpentinöl, nicht nach Pfefferminze, der Siedepunkt lag zwischen 150—164°. Patchouliöl aus Mayotta hatte zwar die Konstanten normaler Öle, nicht aber deren Geruchsintensität. — Die Blätter von *Vitex Agnus Castus*, eines in Griechenland beliebten Antiaphrodisiacums, aus Kleinasien stammend, gaben 0,48% Öl, in dem Cineol nachgewiesen, ferner Pinen und ein Chinon vermutet wurde. — Mexikanisches Schinusöl, aus den Blättern destilliert, war farblos, das Öl der Früchte hellgelb. Beide Öle waren schwer löslich in 98%igem Alkohol und gaben kräftige Phellan-

drenreaktion. — Das Öl aus den Blättern von *Buddleia perfoliata* (ebenfalls aus Mexiko) zeigte Geruch nach Fettaldehyden.

Verfälschungen:

Citronenöl. Ein farbloses Öl hatte D.¹⁵ 0,8862, α_D +60° 5'; α_D der ersten 10% Destillat +57° 20', Abdampfrückstand 4,1% und erwies sich als eine Mischung, zu der der destillierte Citronenöl verwendet war. Normale gepreßte Öle müssen gelb gefärbt sein. Zwei andere, von verschiedener Seite eingeschickte Öle entstammten augenscheinlich derselben Quelle: D.¹⁵ 0,8539 bzw. 0,8567, α_D +48° 56' bzw. 48° 20', α_D der ersten 10% +28° 40', Abdampfrückstand 2,7%. Beide waren mit Alkohol, der als solcher nachgewiesen wurde, und wohl auch mit Terpentinöl verfälscht; nach dem Auswaschen des ersten mit Wasser stieg bei dem einen der Öle die Dichte auf 0,8596, α_D auf +50° 40'. Ein Öl aus Hamburg hatte D.¹⁵ 0,8594, α_D +34° 35', Abd.-Rückst. 41,0% und war mit Paraffinöl verfälscht.

Geraniumöl. Ein aus London stammendes Muster hatte D.¹⁵ 0,9050, α_D —28° 26', E. Z. 43, E. Z. nach Acetylierung 176,5 = 55,9% Geraniol und war in 70%igem Alkohol unlöslich. Mehrfaches Ausschütteln mit 70- und 80%igem Alkohol ergab Gurjunbalsamöl, D.¹⁵ 0,9183, α_D —72° 20'. Eine Probe

Gingergrasöl, D.¹⁵ 0,9097, α_D —63° 50', war selbst in 90%igem Alkohol unlöslich. Mittels Alkohols wurde ebenfalls Gurjunbalsamöl, α_D —92° 40', isoliert.

Irisöl. Gegenüber den normalen Konstanten des flüssigen Irisöles: D.¹⁵ 0,93, α_D +20 bis +30°, löslich in 1—2 Vol. 80%igem Alkohols, hatte ein verdächtiges Muster D.¹⁵ 0,9452, α_D —21° 44' und war unlöslich in 80%igem Alkohol. Wegen der unzureichenden Menge ließ sich nicht feststellen, welches der üblichen Verfälschungsmittel — Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl — vorlag.

Lavendelöl. Neuerdings werden vielfach sog. spanische Lavendelöle als französische Öle verkauft. Die botanische Herkunft jener Öle ist noch nicht genügend aufgeklärt; die Eigenschaften des spanischen Öles, auch die geruchlichen, nähern sich sehr denen des Spiköles, von dem es sich meist nur durch eine geringe Linksdrehung unterscheidet. Während die Grenzen der bei reinen französischen Ölen beobachteten Konstanten folgende sind: D.¹⁵ 0,882—0,895, α_D —3° bis —9°, E. Z. 88—130, entspr. 30—45% Linalylacetat, löslich in 2—3 Vol. 70%igem Alkohols (ev. mit geringer Opalescenz), waren sie bei drei fraglichen Ölen: D.¹⁵ 0,9066, 0,9083, 0,9084; α_D —1° 25', —0° 38', E. Z. 6,6, 5,8, 13,1; löslich in 2—2½ Vol. 70%igem Alkohols.

Linalool. Drei Muster, aus entgegengesetzten Weltgegenden zugesandt, stammten wahrscheinlich aus derselben Quelle und waren anscheinend schon im Produktionsland mit einem fetten Öl verfälscht; V. Z. 131—136, unlöslich selbst in 95%igem Alkohol.

Petigrainöl hatte die ganz abweichen den Konstanten D.¹⁵ 0,8670, α_D +16° 28', S. Z. 1,5, E. Z. 27,5, völlig unlöslich in 80%igem Alkohol. Fraktioniertes Destillieren der in 70%igem Alkohol unlöslichen Anteile führte zur Isolierung von Pinen

und Limonen; sehr wahrscheinlich war das Öl also mit Terpentinöl und mit Citronen- oder Pomeranzenschalenölterpenen verfälscht.

Über fraktionierte Destillation durch Wasserdampf.

Anschließend an Versuche von Hardy und Richens haben die Verff. durch im Großen vorgenommene Destillationen von Kümmelöl die fraktionierende Wirkung der trocknen und der Wasserdestillation unter verschiedenen Bedingungen verglichen: 1. Wasserdestillation mit Rücklauf unter Atmosphärendruck; 2. dasselbe, aber mit teilweiser Benutzung einer Kolonne; 3. dasselbe, aber mit vollständiger Benutzung der Kolonne von Anfang an; 4. Vakuumdestillation aus einfacher Blase, ohne Wasserdampf, ohne Kolonne, stark getrieben; 5. dasselbe, aber bei schwacher Destillation; 6. dasselbe, aber mit Kolonne, diese jedoch nicht vollständig benutzt. Aus den Ergebnissen, bezüglich deren Einzelheiten auf dem Bericht selbst verwiesen werden muß, wird gefolgert, daß in den Fällen, in denen die Einzelbestandteile des Gemisches keine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen, die Fraktionierung mit oder ohne Wasserdampf keinen Unterschied in dem Verlauf der Trennung bewirkt. Mit einer guten Kolonne wird auch bei schneller Wasser-Destillation eine bessere Trennung erzielt als bei trockner Vakuumdestillation ohne Kolonne.

Rochussen.

Origanumöl von Cypern. (Oil and Colour. 1907, 1581.)

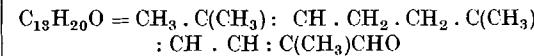
Das Öl entstammt dem *Origanum hirtum*. Zwei im Jahre 1905 bzw. 1906 erhaltene Proben zeigten folgendes Verhalten:

	1905	1906
Spez. Gew. bei 15,5°	0,966	0,9645
Refraktometerzahl	1,5144	1,51
Drehung im 100 mm-Rohr . . .	0	0
Löslichkeit in 70%ig. Alkohol .	1 : 1,6	1 : 1,4
Phenolgehalt	82,5%	82,5%

Das Phenol wurde als Carvacrol identifiziert. Das Öl eignet sich daher vorzüglich zur Darstellung dieses Körpers. In der Seifenindustrie, im Drogen- und Essenzenhandel hat es sich bewährt. *Nn.*

Ph. Barbier. Synthese eines Vcilchenaldehyds: Cyclocitrylidenepropenal. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 1442. [24./6. 1907.].)

Durch Kondensation von Citral mit Propionaldehyd in wässriger-alkoholischer Lösung mittels verd. Natronlauge erhielt Barbier ein Gemenge von zwei isomeren Aldehyden der Formel

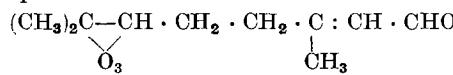


vom Kp. 147—148° und 158—160° (13 mm). Ringschließung erfolgte durch 60%ige H_2SO_4 , erst in der Kälte, dann bei minutenlangem Erwärmen auf 50—60°. Auch der cyclische Aldehyd trat in zwei isomeren Formen auf, Kp. 123—125° und 132—133° (Druck nicht angegeben). Das niedrigsiedende Isomere lieferte ein Semicarbazone vom F. 174—175°; das Derivat des höhersiedenden Körpers war dickflüssig. Beide cyclische Aldehyde zeigten reinen Geruch nach frisch geschnittenen

Veilchen, ohne den bekannten Nebengeruch des Jonons; ein Nachteil war jedoch die sehr leichte Oxydierbarkeit der Aldehyde an der Luft, die natürlich Abnahme des Geruches zur Folge hatte.
Rochussen.

C. Harries und A. Himmelmann. Zur Kenntnis des Citrals. (Berl. Berichte 40, 2823. 22./6. [31./5.] 1907. Kiel.)

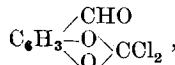
Sowohl Citral *a* als Citral *b* geben, mit Ozon behandelt, je nach Art des Lösungsmittels verschiedene Ozonide. In CCl_4 - oder Eisessiglösung entstehen sirupförmige, glasig werdende Verbindungen der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7$, also Diozonide, die mit Wasser zu Aceton und dessen Superoxyd, Lävulinaldehyd und wahrscheinlich auch Glyoxal zerfallen. In Petrolätherlösung treten dickflüssige Ozonide der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ auf, die aber augenscheinlich ein Gemenge von Monozonid mit Diozonid vorstellen. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich Wasserstoff- und Acetonsuperoxyd, Lävulinaldehyd und ein anderer nicht identifizierbarer Aldehyd. Da Brom in Eisessiglösung von diesen Ozoniden entfärbt wird, liegt eine ungesättigte Verbindung vor, hauptsächlich also das Monozonid:



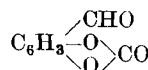
Rochussen.

H. Pauly. Überführung von Piperonal in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds. (Berl. Berichte 40, 3096. 6./7. [25./6.] 1907. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

Dichlorpiperonal



aus Piperonal durch Einwirkung von PCl_5 nach Wegscheider erhalten, geht bekanntlich beim Kochen mit Wasser unter CO_2 -Entwicklung in Protocatechualdehyd über. Das bei dieser Reaktion intermediär auftretende Carbonat des Aldehyds,



gewann Pauly, als er Dichlorpiperonal mit starken, wasserfreien Säuren behandelte, entweder mit kalter konz. H_2SO_4 , mit Ameisensäure bei 80—90°, mit Oxalsäure bei 130° oder mit Bernsteinsäure bei 170°. Das Carbonat bildet Krystalle vom F. 124° und siedet bei 289°, bei 13 mm bei 162°. Es ist leicht löslich in Alkoholen, Eisessig, CHCl_3 , Aceton; schwerlöslich in Äther, CCl_4 , H_2O und kalten Benzolkohlenwasserstoffen, in denen es sich jedoch heiß in jedem Verhältnis löst. Gegen Säuren ist das Carbonat ziemlich beständig; mit Alkoholen gekocht, liefert es Kohlensäure-Monoalkylester des Protocatechualdehyds. Beim Kochen mit Wasser entsteht reiner weißer Protocatechualdehyd; diese Spaltung tritt schon in der Kälte ein, wenn geringe Mengen von Alkalien oder tertiären Aminen ein.
Rochussen.

H. Rupe, S. Pleifler und J. Splitgerber. Kondensationen mit Citronellal. (Berl. Berichte 40, 2813. 22./6. [27./5.] 1907.)

Die früher von Rupe und anderen Forschern aus Citronellal, Malonsäure und Pyridin dargestellte

Citronellidenmalonsäure war flüssig. Später stellten Grünhagen und Knoevenagel die Säure dar und erhielten sie in fester Form mit dem F. 51 bis 52°. Wie von den Verff. nachgewiesen wurde, ist die flüssige Säure ein Gemenge mehrerer Isomerer, unter denen außer der normalen α , β -ungesättigten Säure die isomere β , γ -Säure isoliert wurde. Es wurde festgestellt, daß die Verschiebung der Doppelbindung durch die bei 100° erfolgende Einwirkung des Pyridins bewerkstelligt wird. Den Beweis für das Vorliegen einer β , γ -ungesättigten Säure bildete die Umlagerung zu einem Lacton beim Kochen mit 50%igen H_2SO_4 . Durch Umsetzung des Citronellals mit CH_3MgJ wurde nach geeigneter Weiterbehandlung ein 2,6-Dimethyl-1,8-nonenol (Methylcitronellol) erhalten, das beim Kochen mit wässrig-alkoholischer H_2SO_4 , Wasser unter Bildung eines Glykols anlagerte und, mit Bichromatmischung oxydiert, ein nach Rautenöl riechendes Keton lieferte.
Rochussen.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid. (Nr. 196 017. Kl. 12o. Vom 17./2. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 635 vom 5./9. 1905¹) [Heyden].

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 184 635 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Fettsäureester des Isoborneols aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erwärmen dieser Körper mit Fettsäuren und Zinksalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinksalze starker organischer oder anorganischer Säuren, mit Ausnahme der Zinksalze der Halogenwasserstoffsäuren und der als Oxydationsmittel wirkenden Säuren, anwendet. —

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung der Zinksalze von Säuren, die wesentlich stärker sind als Fettsäuren, während nach dem Verfahren des Hauptpatents Zinkacetat verwendet werden sollte. Die halogenwasserstoffsäuren Salze sind unwirksam, die Salze von als Oxydationsmittel wirkenden Säuren sind nicht verwendbar, weil sie den Isobornylester zu Campher weiter oxydieren.
Kn.

Verfahren zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester. (Nr. 196 152. Kl. 12o. Vom 6./2. 1907 ab. Zusatz zum Patente 189 840 vom 6./11. 1906².) J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 189 840 geschützten Verfahrens zur Darstellung der neutralen Camphersäurealkylester, darin bestehend, daß man nicht auf die Salze der Rechtscamphersäure, sondern auf diejenigen der inaktiven Camphersäure in wässriger oder alkoholischer Lösung Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester einwirken läßt. —
Kn.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Otto Vogel. Zur Geschichte der Holzdestillation. (Chem.-Ztg. 31, 1025. [12./10. 1907].) Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Klar

¹) S. diese Z. 21, 264 (1908); frühere Zusatzpatente 185 933, 187 684, 189 261 und 194 767.

²) S. diese Z. 21, 265 (1908).

über die Anfänge der Holzverkohlung in Öfen teilt der Verf. einige Stellen aus einem 1825 erschienenen Buch von E d u a r d V o l l h a n n: Beiträge zur neueren Geschichte des Eisenhüttenwesens“ mit. Vollhahn beschreibt den Loebeleschen Verkohlungsöfen auf der Untermauldenhütte bei Freiberg und macht Angaben über die Betriebsergebnisse. Danach konnte die Verkohlung in Öfen nur dann mit Vorteil vorgenommen werden, wenn eine ausgezeichnete reine Kohle erforderlich war, und der Holzessig verwertet werden konnte. Mit Rücksicht darauf hat das Eisenwerk Kallich einen Ofen betrieben; die Holzessigsäure wurde dort zum Beizen der Schwarzbleche, die verzinnt werden sollten, benutzt. Die Anlage war sehr primitiv. Prof. Lampadius, der damalige Leiter auf der Freiberger Hütte, hatte durch Destillation des Holzessigs über Schwefelsäure ein fast geruchloses Produkt erhalten. *Kaselitz.*

F. P. Veltch. Chemische Methoden für die Verwertung von Holz. (Bureau of Chemistry, U. S. Dept. Agriculture, Zirkular Nr. 36.)

Verf., der Chef des Leder- und Papierlaboratoriums des genannten Bureaus ist, beschreibt die bei der trockenen Destillation von Holz verwendeten Apparate und Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Destillation von Fichtenholz. Die Rohprodukte bestehen in nichtkondensierbaren Gasen; Holzkohle; Holzterpentin, Fichtenöl, Harzsprit, Harzöl und Teeröl; sowie einem wässrigen Destillat von roher Holzessigsäure. Letztere wird in Essigsäure, aus der u. a. Aluminium-, Chrom-, Kupfer-, Blei- und Natriumacetat hergestellt werden, und rohen Methylalkohol geschieden, der reinen Methylalkohol und Aceton liefert. Die Gewinnung von Essigsäure und Acetaten durch Behandlung des Holzes mit Säuren oder Alkalien ist dem Verf. zufolge in den Verein. Staaten unbekannt. Ebenso ist die Herstellung von Oxalsäure trotz der großen Nachfrage dafür ein vernachlässigter Industriezweig. *D.*

Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und Verdampfung von teerhaltigen Acetatlösungen. (Nr. 193 382. Kl. 12r. Vom 11./8. 1904 ab. F. H. Meyer in Hannover-Hainholz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Destillation von teerhaltigem Holzessig und Verdampfung vor teerhaltigen Acetatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bzw. Verdampfung in evakuierbaren Verdampfkörpern vorgenommen wird, welche so miteinander verbunden sind, daß das Heizrohrsystem des zweiten Körpers zugleich den Kühler für die aus dem ersten Körper kommenden Brüden bildet. —

Bei den bisherigen Verfahren mußte der Rohholzessig durch Destillation von Teer befreit und aus dem Destillat nach Neutralisation durch nochmalige Destillation der Holzgeist und das Aceton gewonnen werden. Dann wurde die verbleibende Lösung eingedampft. Es entstand somit ein großer Verbrauch an Brennmaterial, der bei dem vorliegenden Verfahren vermieden wird. Zur Aufrechterhaltung einer zur Verdampfung genügenden Temperaturdifferenz zwischen den Dämpfen und den zu verdampfenden Flüssigkeiten muß bei dem Verfahren im zweiten Verdampfer und den folgenden

der Siedepunkt durch Evakuierung erniedrigt werden. Abgesehen von der erzielten Ersparnis wird ein wesentlicher Vorteil dadurch erreicht, daß keine Inkrustierung der Heizflächen eintritt, wie sie bei den älteren Verfahren durch Zersetzung des Teers bzw. durch Ansetzen von unreinem Kalkacetat eintrat.

Kn.

Vorrichtung zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen durch Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber usw. (Nr. 194 301. Kl. 22f. Vom 14./3. 1905 ab. Josef Machtolf in Böblingen [Württ.].) **Aus den Patentansprüchen:** Vorrichtung zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen durch Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber usw., bestehend aus einem Spaltzylinder und einem durch ein Übergangsrohr mit diesem in Verbindung stehenden Rußsampler, wobei der Spaltzylinder mit einem Rührwerk und der Rußsampler mit einem vertikal bewegbaren Preßkolben und einer Anschlußvorrichtung für die Versandfässer versehen ist. —

Die übrigen Ansprüche beziehen sich auf Einzelheiten der Vorrichtung. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Ruß mit besonders wertvollen Eigenschaften. (Nr. 194 939. Kl. 22f. Vom 14./3. 1905 ab. J. Machtolf in Böblingen, Württemberg.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Ruß mit besonders wertvollen Eigenschaften durch die durch Zündung erfolgende Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu zerlegenden Kohlenwasserstoffe vorgewärmt und gleichzeitig einem beliebig zu ändernden Druck unterworfen werden.

2. Eine weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man den erst bei höheren Temperaturen durch Zündung zersetzbaren Kohlenwasserstoffen solche Gase zumengt, welche sich bei niedriger Temperatur durch Zündung zersetzen, und zwar mit größeren Mengen beginnend und diese mit steigender Temperatur des Zersetzungsgefäßes allmählich verringert, bis die zur Zersetzung der unvermischten Kohlenwasserstoffe erforderliche Temperatur erreicht ist.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ölgas, dem anfangs Acetylen oder Luft beigemengt ist. —

Das Verfahren ermöglicht die Spaltung beliebiger Kohlenwasserstoffe mit derselben Leichtigkeit wie die des Acetylens. Durch anfängliches Einleiten von Acetylen, Luft u. dgl. kann man die Spaltung zunächst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vornehmen. Entsprechend der dabei eintretenden allmählichen Temperaturerhöhung kann man dann die Zuführung von Acetylen, Luft o. dgl. vermindern und schließlich mit reinem Ölgas arbeiten. Man kann so große Mengen von Ruß mit wenig Arbeitskräften herstellen und die Beschaffenheit des Rußes durch Auswahl der Kohlenwasserstoffe regeln. Die erhaltenen Produkte sind trotz ihrer Billigkeit besser als die aus Acetylen hergestellten. *Kn.*

Neue Lösungs- und Extraktionsmittel. (Konsortium für elektrochemische Industrie, Nürnberg. Chem.-Ztg. 31, 1095. [2./11. 1907].)

Als Ersatz für die leicht entzündlichen Lösungsmittel und für Tetrachlorkohlenstoff, welcher bei Gegenwart von Feuchtigkeit Eisen, Kupfer und Zink angreift, werden Chlorderivate des Äthans und des Äthylen empfohlen. Die Verbindungen sind indifferent, sehr beständig, leicht flüchtig und unentzündlich. Besonders geeignet erscheint das bei 88° siedende Trichloräthylen. *Kaselitz.*

A. Mailhe. Über die neue Hydrogenationsmethode mittels fein zerteilter Metalle. (Chem.-Ztg. 31, 1083, 1098, 1117, 1146, 1158. [30./10., 2./11., 9./11., 16./11., 20./11. 1907].)

Das Verfahren, welches von *Sabatier* und *Senderens* geschaffen worden ist, stützt sich auf die Verwendung von feinverteiltem Nickel, Kupfer, Kobalt als Katalysatoren. Man leitet die zu reduzierende Substanz gemischt mit Wasserstoff bei geeigneter Temperatur über das fein verteilte Metall (Nickel eignet sich am besten). Die Hydrierung kann tagelang kontinuierlich fortgesetzt werden. Die Wirksamkeit des metallischen Katalysators wird allmählich geringer, weil der Wasserstoff niemals absolut rein ist. Andererseits unterliegt die Oberfläche des Metalles einer allmählichen Carburierung. Drittens wird die Wirkung des Nickels durch Spuren von Chlor oder Brom sofort aufgehoben; Kupfer ist nicht so empfindlich. Die Mitteilungen des Verf. über die Anlagerungsreaktionen umfassen drei Gruppen: 1. Hydrogenation von ungesättigten Molekülen; 2. Hydrogenation gesättigter Moleküle unter Abspaltung von Sauerstoff und Chlor; 3. Anlagerung von Wasserstoff an gesättigte Moleküle. Auf die Beschreibung der genauen Darstellungsmethoden für die zahlreichen Vertreter aus den drei Gruppen näher einzugehen, würde hier zu weit führen. Ein kurzer Abriss würde aber der umfangreichen Arbeit nicht gerecht werden. Hervorgehoben soll nur noch werden, daß diese Reaktion eine der fruchtbarsten in der organischen Chemie darstellt und die Aufschließung verschiedener, bisher schwer zugänglicher Gebiete ermöglichen wird. *Kaselitz.*

A. Mailhe. Molekulare Spaltungen mittels fein zerteilter Metalle. (Chem.-Ztg. 32, 229—230. 4./3. 1908. Toulouse.)

Bei gewissen Temperaturen ist die Reduktion organischer Verbindungen mittels fein zerteilter Metalle von Spaltungen der Moleküle begleitet. Diese Zersetzung können einfacher oder komplizierter Art sein. Zu den einfachen Spaltungen gehören folgende vom Verf. untersuchten Reaktionen:

1. Reines trockenes Kohlenoxyd, über eine auf 250° erhitzte Nickelschicht geleitet, zersetzt sich in Kohlensäureanhydrid und Kohlenstoff. Bei 350° ist die Umwandlung eine vollständige. Kobalt und Eisen bewirken diese (nicht umkehrbare) Reaktion erst bei bedeutend höherer Temperatur.

2. Cyclohexan, über auf 280° erhitztes Nickel geleitet, zerfällt in Benzol und Methan; Methylcyclohexan zerfällt bereits bei 240° in Toluol, Methan und Wasserstoff. Kupfer bewirkt die Spaltung der Naphthene erst oberhalb 300°.

3. Primäre Alkohole zerfallen beim Leiten ihrer Dämpfe über auf 250° erhitztes Kupfer in Aldehyd und Wasserstoff; bei 350° verläuft die Reaktion glatt ohne Nebenreaktion und liefert bei Anwendung einer 1 m langen Kupferschicht, genügen-

der Kondensation und regelmäßigem Alkoholzufluß 50% Aldehyd, so daß auf diese Weise eine vorteilhafte Darstellung von Aldehyden erfolgt, zumal das Kupfer seine Aktivität infolge der gleichzeitigen Wasserstoffentwicklung sehr lange behält. Sekundäre Alkohole liefern unter gleichen Bedingungen Ketone (75% Ausbeute) und Wasserstoff, tertiäre Alkohole zerfallen in Wasser und Äthylenkohlenwasserstoff. Man kann daher durch fein zerteiltes Kupfer die Natur eines Alkohols der Reihe CnH_{2n+2} feststellen.

4. Aldehyde und Ketone werden durch Kupfer unter 400° nicht bemerkenswert verändert, durch Nickel bereits bei 200—300° zerstört, und zwar zerfallen sie in Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd. Der Zerfall des Propanols ist komplizierter.

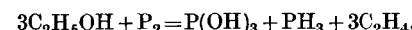
5. Essigsäure zerfällt durch Nickel und Kupfer (durch letzteres glatter) in Methan und Kohlendioxyd; zum kleinen Teile entstehen Aceton, Kohlendioxyd und Wasser. Propionsäure und Buttersäure verhalten sich ähnlich. Diese Versuche werden fortgesetzt. *pr.*

M. Kusnetzow. Die Zersetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beim Glühen mit feinverteiltem Aluminium. (Berl. Berichte 40, 2871 bis 2873 [1907].)

Aluminium zersetzt bei Temperaturen, die in der Nähe seines Schmelzpunktes liegen, Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenstoff, welch letzterer sich teils mechanisch absetzt, teils ein Carbid bildet. *Schwalbe.*

J. B. Senderens. Katalyse von Alkoholen durch amorphe Phosphor und Phosphate; Darstellung von Olefinen und cyclischen Kohlenwasserstoffen. (Bll. Soc. chim. Paris, 4. Serie, Bd. 1/2, 687 [5./7. 1907].)

Leitet man Wasserdampf über auf 215° erhitzten roten Phosphor, so entweicht reiner Phosphorwasserstoff: PH_3 . Bei der Anwendung von Äthylalkohol erwartete Verf. ein Gas der Zusammensetzung: 25% PH_3 und 75% Äthylen gemäß der Formel.



Das erhaltene Gas enthielt aber nur 5% PH_3 , der Rest war Äthylen. Bei anderen Alkoholen verschob sich das Verhältnis noch mehr zugunsten des entsprechenden Kohlenwasserstoffs. Bei Anwendung von Isopropyl- und tertiärem Butylalkohol blieb die Entwicklung von PH_3 ganz aus. Die Reaktionstemperaturen liegen, je nach dem Alkohol, zwischen 130 und 215°. Bei Ersatz des roten Phosphors durch Phosphate verlief die Bildung von Olefinen in gleicher Weise. Besonders wirksam erwies sich das Aluminiumphosphat, mit dessen Hilfe es auch gelang, aus cyclischen Alkoholen Wasser abzuspalten. Dieselbe Menge Aluminiumphosphat erwies sich nach den zahlreichen Versuchen des Verf. immer noch gleich wirksam. Auch andere Katalysatoren sind untersucht worden; sie erwiesen sich alle weniger wirksam, ausgenommen Silicium und Silicate. *Kaselitz.*

Verfahren zur Darstellung von Dimethylsulfat. (Nr. 193 830. Kl. 12o. Vom 18./3. 1906 ab. Société anonyme des produits chimiques de fondaines in Lyon-Monplaisir.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Dimethylsulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäureanhydrid bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff auf Methylalkohol einwirken läßt und nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs das Reaktionsgemisch in der bekannten Weise der Destillation im Vakuum oder unter Druck unterwirft. —

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf Methylalkohol liefert die reinste Methylschwefelsäure, von deren Reinheit die Ausbeute an Dimethylsulfat bei der Destillation abhängt. Die erwähnten Verfahren sind aber wegen des heftigen Reaktionsverlaufes technisch unbrauchbar. Der Tetrachlorkohlenstoff bildet ein Verdünnungsmittel, das die Durchführung der Reaktion ermöglicht, ohne selbst dabei angegriffen zu werden. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Amylamin. (Nr. 193 166. Kl. 12q. Vom 11./4. 1906 ab.

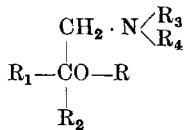
Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Böck in Berlin.)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung von Amylamin durch trockene Destillation von Leucin (α -Aminoisobutylessigsäure) oder Isoleucin (β , β -Methyläthyl- α -aminopropionsäure), dadurch gekennzeichnet, daß man die Destillation der Leucine unter Anwendung eines Vakuums ausführt. —

Die Bildung von Amylamin aus Leucin beim Erhitzen ist an sich bekannt, ergab aber nur ganz geringe Mengen, während nach vorliegendem Verfahren eine gute Ausbeute erhalten wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von acylierten Aminoalkylestern. (Nr. 194 051. Kl. 12o. Vom 5./10. 1904 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 169 787 vom 8./10. 1903¹⁾; siehe diese Z. **19**, 1394 (1906).

Patentspruch: Abänderung des durch Patent 169 787 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Amioalkylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung diacyliierter Verbindungen der Formel



(R und R_4 = Acidyl; R_1 = Alkyl oder Aryl; R_2 = Alkyl; R_3 = Wasserstoff) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit primärer Aminogruppe der Behandlung mit acylierenden Mitteln unterwirft. —

Die Produkte haben vor denen des Hauptpatentes den Vorzug, weniger giftig zu sein, und, während jene nur analysierende und antipyretische Eigenschaften besitzen, stark ausgeprägte sedative und außerdem noch hypnotische Eigenschaften zu zeigen. Sie sind daher nicht zum Einspritzen, sondern zum Einnehmen bestimmt, wobei die Herabsetzung der anästhesierenden Eigenschaften erwünscht ist. *Kn.*

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 181 175; siehe diese Z. **20**, 1248 (1907).

Verfahren zur Darstellung konz. Ameisensäure aus Formiaten. (Nr. 193 509. Kl. 12o. Vom 2./7. 1905 ab. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G. in Grünau b. Berlin.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung konz. Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat ohne Benutzung eines Lösungsmittels mit dem sauren Salze einer mehrbasischen Säure, die stärker als Ameisensäure ist, innig mischt und danach das Gemisch in einer Reorte mit oder ohne Rührer der Destillation unterwirft. —

Das Verfahren ermöglicht, den bisher bei der Herstellung von konz. Ameisensäure mittels konz. Schwefelsäure oder saurer Sulfate zur Vermeidung von Zersetzung für notwendig gehaltenen anfänglichen Zusatz von konz. Ameisensäure (franz. Pat. 341 764) fortzulassen. Man erhält nahezu quantitative Ausbeuten. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und des Eisens durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat. (Nr. 190 451. Kl. 12o. Vom 24./4. 1906 ab. E. de Haen, Chemische Fabrik „Lisit“ in Seelze b. Hannover.)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, festen basischen Acetaten des Aluminiums, Chroms und des Eisens durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprodukt die zwei Drittel gesättigten oder die halbbasischen Sulfate anwendet und die Konzentration so wählt, daß die angewandte und die durch Reaktion entstehende Gesamtwaermemenge eben genügt, um das entstandene Natriumsulfat bei etwa 34° in Lösung zu halten. —

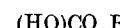
Das Verfahren ermöglicht die direkte Ausscheidung der Acetate in haltbarer Form, so daß das Eindampfen, das wegen der leichten Zersetzung des Aluminium- und Eisenacetats sehr langwierig ist, vermieden wird. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkylestern durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren mit Dihalogeniden. (Nr. 192 035. Kl. 12o. Vom 16./9. 1906 ab. [Merck]).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Carbonsäurehalogenalkylestern der allgemeinen Formel



(worin x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet) durch Umsetzung der Salze von Carbonsäuren der allgemeinen Formel



mit Dihalogeniden der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe ohne Lösungsmittel und unter Ausschluß von Wasser bei Temperaturen über 100° derart in Wechselwirkung bringt, daß die Dihalogenverbindungen im Überschuß vorhanden sind. —

Die neuen Körper sollen als Zwischenprodukte zur Darstellung von medizinischen und anderen

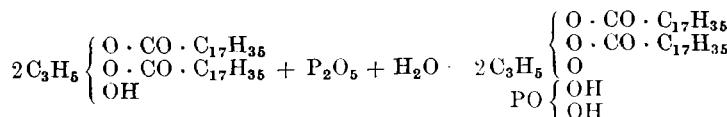
Präparaten dienen. Bei Nichtinnehaltung der angegebenen Bedingungen gelingt es nicht, die Dihalogenverbindungen mit Carbonsäuresalzen in der angegebenen Richtung umzusetzen. Als Beispiele sind genannt: Brom- γ -propylbenzoylester, Brom- ε -amylbenzoylester, Brom- ε -amyl-p-nitrobenzoylester, Brom- ε -amylsalicylsäureester, Brom- ε -amylanisäureester.

Kn.

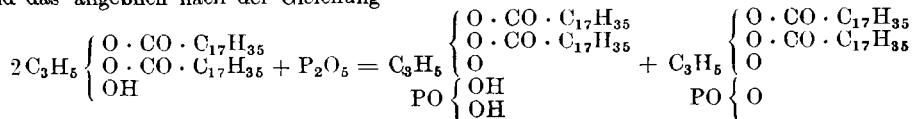
Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd. (Nr. 193 189. Kl. 12o. Vom 17./7. 1906 ab. Ferdinand Ulzer und Jaroslav Batič in Wien.)

Patentspruch: Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird, indem man zweckmäßig zwei Moleküle Diglycerid und ein Molekül Phosphorpentoxyd vermischt, das zur Reaktion nötige Wasser (zweckmäßig ein Molekül) unter Rühren und ev. Kühlung nach und nach zutropft und hierauf, wenn nötig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. —

Das Verfahren verläuft glatt, z. B. nach der Gleichung:



während das angeblich nach der Gleichung



verlaufende Verfahren von H und e s h a g e n (J. prakt. Chem. 1883, 233), bei welchem die Di-stearylglycerinphosphorsäure in komplizierter Weise isoliert werden soll, überhaupt mißlingt, wenn vollständig trockene Materialien verwendet werden. Die substituierten Glycerinphosphorsäuren bilden gute Fettemulgierungsmittel.

Kn.

F. W. Hinrichsen. Über Phosphorbestimmung in Calciumcarbid. (Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West 25, 110 [1907].)

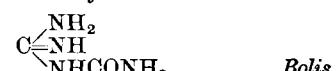
Verf. macht zunächst auf Grund eigener Erfahrungen Mitteilungen über die Methode Lunge-Cedercreutz (diese Z. 10, 651 [1897]), sowie Methode L i d h o l m (diese Z. 17, 1452 [1904]) und fand nach dem Verfahren von L i d h o l m in dem gleichen Material doppelt soviel Phosphor als nach Lunge-Cedercreutz. Da zurzeit über die Bedeutung der organischen Phosphorverbindungen, die bei der Verbrennung des Gases nach L i d h o l m mitbestimmt werden, für die Entzündlichkeit und Giftigkeit des Acetylen noch nichts Näheres bekannt ist, dürfte es sich empfehlen, in allen Fällen den Gesamtphosphorgehalt im Acetylen festzustellen, also dem Verfahren von L i d h o l m vor dem von L u n g e und C e d e r c r e u t z den Vorzug zu geben.

—g.

T. Jona. Wirkung von Schwefelsäure auf Calciumcyanamid. (Gaz. chim. ital. 37, II, 558. 1908.)

Bekanntlich verliert Cyanamid an feuchter Luft Stickstoff in Form von Ammoniak. P o l l a c c i hat nun vorgeschlagen, diesem Mangel durch Behandlung mit Schwefelsäure abzuheilen, und Verf. hat diese Wirkung studiert. Schwefelsäure von 66° Bé. wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und allmählich zu Calciumcyanamid zugefügt, bis ein halbfüssiger Brei entstand. — Die Reaktion ist sehr heftig, und nach Erkalten wird die Masse fest. Sie wird dann mit Wasser von 80 bis 90° behandelt, welches alle stickstoffhaltigen Substanzen in Lösung bringt. Die wässrige Lösung

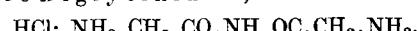
scheidet durch Konzentrierung Calciumsulfat aus, welches abfiltriert wird und später weiße Krystalle, welche durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt werden, und welche im wesentlichen aus dem Sulfat des Dicyanamidins bestehen:



Peter Bergell. Über neue Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak. (Z. physiol. Chem. 51, 207—212. 6./4. [11./2.] 1907.)

Verf. beschreibt das *Diglycimid* $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, eine Verbindung von zwei Aminosäuren, die mit ihren Carboxylgruppen durch eine Ammoniakgruppe anhydridartig verknüpft sind. Die Darstellung ist folgende:

Das Chloracetonnitril $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$, erhalten aus Chloracetamid durch Erwärmen mit P_2O_5 , wird mit molekularer Menge Monochloressigsäure im Rohr 2 Tage bei 110° geschüttelt. Das in einer Ausbeute von 87% der Theorie gewonnene kristalline Dichlordiacetimid $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ wird mit Ammoniak am Rückflußkühler erwärmt, die Lösung im Vakuum verdampft und der Rückstand durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit abs. Alkohol gereinigt. Das so erhaltene s a l z - s a u r e D i g l y c i n i m i d ,

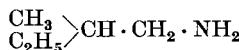


ist in Wasser zu lösen und mit der berechneten Menge Ag_2O zu behandeln; das Filtrat ist im V a k u u m einzudampfen und der Rückstand in wenig Wasser und Alkohol aufzunehmen, woraus sich im Exsiccator die freie Base in strahligen, bei 138° schmelzenden Krystallen, die recht beständig gegen Säuren, aber sehr empfindlich gegen Alkalien sind, ausscheidet.

K. Kautzsch.

F. Ehrlich. Über das natürliche Isomere des Leucins. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 57, 631—654 [1907].)

Die weiteren Untersuchungen des Verf. haben seine früheren Beobachtungen bestätigt. Die beiden ausschließlich in der Natur vorkommenden Amino-capronsäuren, das Leucin und Isoleucin, bilden neben Tyrosin und Valin, durch gemeinsame peptid-artige Bindung verknüpft, einen wesentlichen Bestandteil der meisten Proteine. Die Darstellung von reinem Isoleucin aus anderen Eiweißstoffen ist aus dem Grunde bisher nur unvollkommen geglückt, weil in ihnen das ein in Methylalkohol genau so leicht lösliches Kupfersalz bildende Valin enthalten ist, welches in der Rübe fehlt. Auch die einzige anwendbare Isolierungsmethode mit Strontianentzuckerungsläugen als Ausgangsmaterial ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Die bemerkenswertesten Resultate der neuesten Untersuchungen des Verf. sind die folgenden: 1. Reines d-Isoleucin liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° das von W. M a r c k - w a l d bereits erhaltene d-Amylamin



woraus sich die Konstitution des Isoleucins als *a*-Aminomethyläthylpropionsäure ergibt. 2. Durch Vergärung mit Zucker und Hefe wird Isoleucin in *d*-Amylalkohol übergeführt, ein weiterer Beweis für seine Konstitution. 3. *Synthese des Isoleucins* aus *d*-Amylalkohol, der durch Oxydation in *d*-Valeraldehyd, fernerhin durch Anlagerung von Blausäure und Ammoniak in Valeroamidonitril übergeführt wird, welches seinerseits durch Verseifung in ein aus gleichen Teilen bestehendes Gemenge von *d*-Isoleucin und dem stereoisomeren Allo-Isoleucin umgewandelt wird. Ein gleiches Gemenge entsteht beim Behandeln des Isoleucins mit Barytwasser unter Druck. Die vollständige Zerlegung dieses Gemisches durch fraktionierte Kr stallisation gelang bisher nicht, wegen der Bildung von Mischkristallen, doch glückte die Reindarstellung des Allo-Isoleucins aus dem natürlichen *d*-Isoleucin und dem künstlich gewonnenen Gemisch durch Vergärung mit Hefe bei Gegenwart von Zucker. Hierbei wird das Isoleucin in *d*-Amylalkohol übergeführt, während Allo-Isoleucin nicht angegriffen wird. *d*-Isoleucin und Allo-Isoleucin, welche sich sehr ähnlich sind, unterscheiden sich durch ihr Drehungsvermögen und ihren Geschmack; ersteres ist rechtsdrehend und schmeckt deutlich bitter, letzteres ist linksdrehend und schmeckt süß. Die Totalsynthese des *d*-Isoleucins hofft Verf. nach der F i s c h e r - schen Methode, über die Benzoyl- oder Formylverbindungen und ihre Alkaloidsalze, zu erreichen. *pr*

Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin.

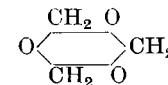
(Nr. 193 449. Kl. 12q. Vom 22./12. 1906 ab.
J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin, darin bestehend, daß man Lecithin mit Schwefelsäure erwärmt. —

Die Herstellung von Cholin aus lecithinhaltigen Stoffen ist schon wiederholt beschrieben worden, jedoch hat sich die Übertragung der angegebenen Verfahren (Erwärmung mit Salzsäure) auf das Lecithin selbst infolge eintretender Zersetzung nicht als durchführbar erwiesen. Das vorliegende Verfahren verläuft dagegen glatt. Gegenüber der Einwirkung von Schwefelsäure auf ätherische Lecithinlösungen verläuft es wesentlich schneller. Kn.

Friedrich Auerbach und Hermann Barschall. Studien über Formaldehyd. II. Mitteilung. Die festen Polymeren des Formaldehyds. (Sonderabdruck aus „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte“ 27, Heft 1. [1907].)

Seit den achtziger Jahren sind die festen Oxymethylen von zahlreichen Forschern studiert worden. Angesichts der noch herrschenden Widersprüche und Unklarheiten haben es die Verff. unternommen, festzustellen, inwieweit es sich bei den Polymeren des Formaldehyds um verschiedene chemische Individuen handelt. Sie haben die Existenz von sechs verschiedenen festen Polymeren sichergestellt: Paraformaldehyd, α -, β -, γ -, δ -Polyoxymethylen und α -Trioxymethylen. Paraformaldehyd ist amorph und enthält Adsorptionswasser. β -Polyoxymethylen wandelt sich leicht in γ , dieses in δ -Polyoxymethylen um. Paraformaldehyd und die vier Polyoxymethylene spalten Formaldehyd als Gas oder in wässriger Lösung ab; δ -Polyoxymethylen am wenigsten. Die Dämpfe der Polyoxymethylene bestehen bei 25° nur zum kleineren Teil aus Formaldehyd; sie enthalten hauptsächlich polymere Molekularten. Bei Temperaturen über 184° ergeben sich für die α - und β -Modifikation nahezu einfache Molekulargewichte. Die beiden anderen Polyoxymethylene bestehen bei 200° noch zum großen Teil aus polymeren Molekülen. — Das α -Trioxymethylen ist sowohl als Gas als in wässriger Lösung von Formaldehyd gänzlich verschieden. Es zeigt sowohl in Dampfform wie in wässriger Lösung das Molekulargewicht $C_3H_6O_3$. Die Verff. geben ihm die folgende Konstitution:



Bezüglich der Darstellung, der chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Modifikationen muß auf das ziemlich umfangreiche Original verwiesen werden. Kaselitz.

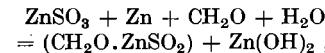
Kaselitz

Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxy-

lat. (Nr. 194 052. Kl. 12o. Vom 19./8. 1905
ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylat, darin bestehend, daß man Zinkstaub in der Wärme auf neutrales Zink- oder Ammoniumsulfit bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken läßt. —

Bisher waren nur saure Salze der schwefligen Säure oder diese selbst benutzt worden. Mittels des neutralen Zinksulfits verläuft die Reaktion nach der Gleichung



unter Bildung basischen Formaldehydzinksulfoxylats. Ammoniumsulfit liefert unter Entweichen von Ammoniak Formaldehydsulfoxylat in Form eines Ammoniakderivates. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid. (Nr. 196 324. Kl. 12o. Vom 9./9. 1905 ab. Priorität vom 10./9. 1904 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien. Harry Kneebone Tompkins in Glasgow, Schottl.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Absorption des Acetylens ein Gemisch aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid verwendet.

2. Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung von Acetylentetrachlorid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen in ein aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid bestehendes Gemisch einleitet, welches auf eine so hohe Temperatur erhitzt ist, daß die zunächst entstehende Verbindung $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ alsbald nach ihrer Bildung in Acetylentetrachlorid umgewandelt wird. —

Bei Gegenwart des Antimontrichlorids treten keine Explosionen ein, wie sie beim Einleiten von Acetylen in reines Antimonpentachlorid leicht auftreten. Das Antimontrichlorid bindet nämlich das entstehende freie Chlor. Der bereits bekannte nachträgliche Zusatz von Antimontrichlorid zu der durch Einleiten von Acetylen in Antimonpentachlorid gebildeten Masse hat nur den Zweck, die Destillation zu erleichtern und eine Zersetzung des Acetylendichlorids zu vermeiden. —

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen unter Verbrennung von Gasen innerhalb der Ofenbeschickung. (Nr. 195 189. Kl. 12i. Vom 26./10. 1906 ab. Dr. Albert Johanna Petersson in Alby, Schweden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen unter Verbrennung von Gasen, zweckmäßig des im Prozeß selbst entstehenden Kohlenoxyds innerhalb der Ofenbeschickung, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennung der Gase nur innerhalb des neben der Kohlenmasse für sich aufgeschichteten Kalkes vorgenommen wird. —

Das Verfahren ermöglicht die Ausnutzung des sich entwickelnden Kohlenoxyds innerhalb des Ofens, was Schwierigkeiten bot, weil bei Beschickung des Ofens mit einer Mischung von Kohle und Kalk bei der Verbrennung im Innern dieses Ofens auch ein Teil der Kohle verzehrt wurde, wodurch sowohl die Mengenverhältnisse gestört, als auch der kontinuierliche Betrieb gefährdet wurde. Die Kohle muß so dicht geschichtet werden, daß die Gase nicht zu einem wesentlichen Teil ihren Weg hindurch nehmen. Durch die Ausnutzung des Kohlenoxyds wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich gesteigert. Geeignete Vorrichtungen sind in der Patentschrift dargestellt. —

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid. (Nr. 195 533. Kl. 80b. Vom 19./8. 1906 ab; Zusatz zum Patente 173 066 vom 24./4. 1904¹⁾. Chemisch-Elektrische Fabrik „Prometheus“ G. m. b. H. in Frankfurt a. M.-Bockenheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid nach Patent 173 066, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Beschleunigung des Silicierens aus einem Gemisch von Kohle mit amorphem Carborund, anderen siliciumreichen Stoffen oder reinem Silicium Stücke formt, diese brennt und dann nochmals in dem elektrischen Ofen, in eine Mischung aus Kohle und Sand

oder in amorphes Carborund eingebettet, brennt und siliciert. —

Durch die Verwendung des Gemisches von Kohle mit siliciumreichen Stoffen oder reinem Silicium an Stelle der reinen Kohle wird das Verfahren wesentlich beschleunigt. In der Regel genügt ein Zusatz von 10—25%. Bei stärkerem Zusatz erhält man nach dem Brennen leicht rauhe, mit Siliciumkügelchen bedeckte Körper. Zu besonderen Zwecken kann indessen auch ein höherer Siliciumgehalt in Frage kommen. —

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure. (Nr. 194 038. Kl. 12o. Vom 6./12. 1903 ab. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Röbler in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxalsäure in Schwefelsäure, deren Konzentration zweckmäßig eine wesentliche Anteilnahme der Oxalsäure an der Leitung auszuschließen geeignet ist, unter Verwendung von solchen Elektroden, die kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Bleielektroden, und eines Diaphragmas bei einer oberhalb 25° liegenden Temperatur kathodisch reduziert. —

Das Verfahren ermöglicht die glatte und billige Herstellung von Glykolsäure in guter Ausbeute, während die Herstellung aus Monochloressigsäure umständlich und teuer und diejenige aus Oxalsäure mittels Zinkstaub ebenfalls teuer ist und schlechte Ausbeuten liefert. Eine intermediäre Bildung von Glyoxylsäure bei der Reduktion ist nicht nachweisbar. —

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure. (Nr. 194 039. Kl. 12o. Vom 1./7. 1905 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf die Salze der Chloressigsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von Wasser unter Vermeidung derart hoher Temperaturen ausführt, daß eine wesentliche Abscheidung von Schwefel nicht stattfindet. —

Die Einhaltung der niedrigen Temperatur ermöglicht die Durchführung der Reaktion in wässriger Lösung, die bisher mißlungen war, während sie in alkoholischer Lösung mit Erfolg versucht worden war. —

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure. (Nr. 193 767. Kl. 12o. Vom 18./2. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure, darin bestehend, daß man entweder

1. Citronensäure mit Methylenulfat, Methylen-diacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder

2. Trioxymethylen auf Acetylcitronensäure einwirken läßt. —

Die Darstellung von Methylencitronensäure aus Paraformaldehyd und Citronensäure (Pat. 129 255) oder durch Einwirkung von Chlormethyl-

¹⁾ S. diese Z. 20, 933 (1907).

alkohol auf Citronensäure (Pat. 150 949) gibt nur unbefriedigende Ausbeuten, weil infolge der Anwesenheit bzw. Bildung von Wasser die Reaktion umkehrbar ist und daher nur bis zu einem Gleichgewichtszustande geht. Bei vorliegendem Verfahren, bei dem wasserfreie Methylenierungsmittel angewendet werden, erhält man dagegen quantitative Umsetzungen mit theoretischen Mengen des Methylenierungsmittels, und zwar in wenigen Augenblicken. Bei der unter 2 angegebenen Ausführungsform ist noch überraschend, daß die Acetylgruppe abgespalten wird, während z. B. Acetylsalicylsäure ohne Abspaltung des Säurerestes methyleniert wird.

Kn.

A. Steinmetz. Zur Gewinnung von Essigsäure.
(Chem.-Ztg. 31, 974 [28./9. 1907].)

Durch Steigen des Preises für den holzzessigsauren Kalk von 28 auf 50 M für 200 kg in den letzten 10 Jahren ist die Gewinnung reiner Essigsäure, deren Preis sich von 60 M nur auf 78 M pro Doppelzentner erhöht hat, ziemlich schwer durchführbar geworden. Außerdem genügt die Menge des Rohmaterials kaum noch der gesteigerten Nachfrage. In Deutschland stellt daher eine Fabrik seit einigen Jahren aus Gärungssäig zunächst ein reines Calciumacetat und aus diesem Essigsäure dar. Da in Italien die Steuerverhältnisse für industriellen Alkohol wesentlich ungünstiger liegen, geht die Società Anonima Acetificio Italiano von einem aus Maismalz hergestellten, vollständig abgabefreien Malzwein mit ca. 10% Alkohol aus. Aus dem Schnellessigbildner geht ein Essig von ca. 9% Säuregehalt hervor, der ein 90—95%iges Calciumacetat liefert. Die vom Verf. aufgestellte Kostenberechnung läßt das Verfahren rentabel erscheinen.

Kaselitz.

Edward R. Taylor. Verfahren und Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. (J. Franklin Inst. 83, 141—161. Februar 1908.)

Verf. beschreibt sehr eingehend unter Beifügung zahlreicher Abbildungen ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Schwefelkohlenstoff. Fast am Boden des Hochofens befinden sich 2 oder 4 Kohleelektroden. Über jeder Elektrode ist ein Kamin angebracht, durch den gemahlener Kohlenstoff auf die Elektroden und auf ihre Enden herabfällt. Dadurch werden zahlreiche kleine Lichtbögen erzeugt; die Wärmeentwicklung ist daher weniger heftig, aber gleichförmiger. Vor allem werden die teuren, festen Kohleelektroden vor schneller Abnutzung geschützt. Vermieden wird auch die Notwendigkeit, die Elektroden durch die Wände des Ofens hindurch zu bewegen. Die Kohle wird von oben in den Ofen eingebracht. Der Schwefel wird durch Kanäle in der Peripherie des Ofens eingeführt. Er schmilzt und bildet am Boden eine flüssige Masse, deren Spiegel bis zu den Elektroden reicht. Der sich bildende Dampf tritt mit der von oben kommenden glühenden Kohle sofort in Reaktion, und der dampfförmige Schwefelkohlenstoff zieht, die oberen Kohleschichten vorwärmend, nach oben ab. Bezuglich der Einzelheiten der verschiedenen Ofenkonstruktionen und der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden.

Kaselitz.

Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffs mit Silbersalzen. (Nr. 193 661. Kl. 12o. Vom 28./11. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffs mit Silbersalzen, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Atom Silber 5 bis 10 Moleküle Thioharnstoff zur Anwendung gelangen. —

Die Produkte sind im Gegensatz zu denen mit geringerem Thioharnstoffgehalt leicht löslich und haltbar. Sie sind wegen ihrer Reizlosigkeit und erheblichen Tiefenwirkung von großem therapeutischen Wert, indem sie stark desinfizierend wirken. Dies ist insofern überraschend, als bei anderen Verbindungen, die ein schwefelhaltiges Lösungsmittel für Halogensilber enthalten (Natriumthiosulfat) das Silber sich als in einer nicht wirksamen (anodischen) Form enthalten erwiesen hat.

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus cellulosehaltigen Stoffen. (Nr. 193 112. Kl. 39i. Vom 17./1. 1906 ab. G o s t a E k s t r ö m in Limhamm, Schweden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Traubenzucker oder Äthylalkohol aus cellulosehaltigen Stoffen, wie gewöhnlichem Holzabfall, Sägemehl, Torfmoor, Moos, Stroh oder anderen ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose erst mittels konz. Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Drucke der Atmosphäre in Acidcellulose übergeführt wird, welche nach ihrer Abscheidung durch Verdünnen mit Wasser und Trennung von der Säure durch Kochen mit verd. Mineralsäure unter einem etwas höheren Drucke als dem der Atmosphäre in Traubenzucker umgewandelt wird. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß bei der Überführung von Cellulose in Traubenzucker sich Zwischenprodukte bilden, und auf der Ermittlung von Bedingungen, unter denen die Überführung der Cellulose in solche Zwischenprodukte nahezu vollständig verläuft. Diese Zwischenprodukte gehen dann vollständig in Traubenzucker über, während bei früheren Verfahren nur mangelhafte Ausbeuten erhalten wurden. Der erhaltene Zucker kann vergoren und der Alkohol in gebräuchlicher Weise gewonnen werden.

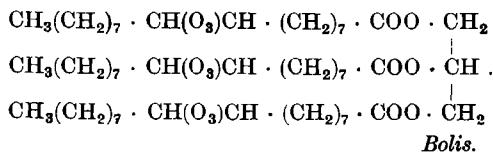
H. Kiliani und A. Sautermelster. Derivate der C₆-Zucker aus Meta- und Parasaccharin. (Berl. Berichte 40, 4294—4296. 9./10., 26./10. 1907. Freiburg i. Br.)

Meta- und Parasaccharinsäure besitzen zwar eine völlig verschiedene Konstitution, doch krystallisieren ihre Bariumsalze zusammen aus, ihre Chininsalze haben gleiche Löslichkeit und gleichen Schmelzpunkt und beide lassen sich leicht zu einem Zucker abbauen, erstere zum Pentan-3,4,5-triolal, letztere zum Pentan-1,4,5-triol-3-on, Metasaccharopentose (Aldehyd) und Parasaccharopentose (Keton). Die Oxime dieser beiden so verschiedenen konstituierten Zuckerarten sind wiederum in bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen zum Verwechseln ähnlich. Die Metasaccharopentose liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam den entsprechenden Alkohol, das Pentan-1,2,3,5-tetrol, welches in ein gut krystallisierendes Tetrabenzoat übergeführt wurde.

pr.

Molinari und Fenaroli. Über das Ozonid des Trioleins und seine Spaltungsprodukte. (Annuario Società Chimica Milano 13, 151 [1908].)

Wie Verff. früher gefunden haben, besitzen alle Verbindungen, welche aliphatische Doppelbindungen enthalten, die allgemeine Eigenschaft, Ozon, unter Bildung von Ozoniden, quantitativ zu addieren. Das rohe Ozonid des Oleins besteht aus einer gallertartigen, gelblichen Masse, welche durch Erwärmung flüssiger wird und um 120—130° sich zu spalten beginnt. Diese Verbindung, welche in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform unlöslich ist, besteht wahrscheinlich aus einem komplizierten Polymerisationsprodukten des einfachen Ozonides und kann durch Behandeln mit 1%iger Kalilauge, folgendem Ausschütteln mit Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid gereinigt werden. Bei mehrmaliger Wiederholung entsteht ein Öl, welches beim Verbrennen keinen Rückstand hinterläßt. Dieses Öl besteht aus dem reinen Ozonid, ist in Äther, Benzol und Chloroform löslich, zersetzt sich bei 136° und bei der Destillation im Vakuum. Seine Formel, in Benzollösung kryoskopisch bestimmt, ist $C_{57}H_{104}O_{15}$, die Konstitutionsformel



Hermann Decker und Otto Koch. Methylierung von Vanillin mit Methylsulfat. (Berl. Berichte 40, 4794—4795. 7/12. [21/11.] 1907. Grunewald.)

Die Verff. geben eine allgemein zur Methylierung von Phenolen anwendbare Methode an, speziell für Phenole, deren Na-Salze, wie beim Vanillin, schwer löslich sind, und wo der entstehende Äther durch Alkalien weiter verändert wird. Im speziellen Fall löst man 1 Mol. Vanillin in 90% der theoretischen Menge Methylsulfat, erwärmt auf dem Wasserbad und gibt tropfenweise so viel einer Lösung von 1 T. KOH in 2 T. H₂O zu, als der verwendeten Menge Methylsulfat entspricht. Die anfangs energische Reaktion führt man schließlich unter Anwendung eines Rückflußkühlers zu Ende, gibt wenig Alkali zu und läßt abkühlen. Die sich in zwei Schichten absetzende Flüssigkeit wird ausgeäthert und wie gewöhnlich aufgearbeitet. Ausbeute: 97% der auf Methylsulfat berechneten Theorie; 5—10% Vanillin unverändert. Wendet man mehr KOH und Methylsulfat an, so tritt leicht Verharzung des entstandenen Veratrals und Bildung von Veratrylalkohol ein. *Rochussen.*

Irma Goldberg. Über Phenyllierung von primären aromatischen Aminen. (Berl. Berichte 40, 4541. [23/11. 1907. Genf.])

Verff. hat früher gefunden, daß sich o-Aminobenzoësäure und analog konstituierte Amine phenyllieren lassen, wenn man sie mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer erhitzt; in gleicher Weise reagieren Säureamide. Benutzt man nun als Katalysator Kupferjodür oder ein Gemisch von Jodkalium und Kupfer, so lassen sich allgemein alle aromatischen primären Amine mit Brombenzol kondensieren. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, von den Acetyl derivaten der Amine auszugehen. *Kaselitz.*

F. Raschig. Über die Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen. (Pharm.-Ztg. 53, 99—100. 1./2. 1908. Ludwigshafen.)

Unter Voranstellung seiner Methode zur Bestimmung des Metakresols als Trinitrometakresol geht Verf. zur Besprechung der H e r z o g s c h e n und E g e r s c h e n Mitteilungen über diese Methode über. E g e r hat nachgewiesen, daß ein Kresol, welches in seiner allergrößten Menge zwischen 190 und 200° destilliert, ziemlich viel Phenol enthalten könnte; Verf. aber zeigt in sehr überzeugender Weise, daß das bei einem Kresol des H a n d e l s ausgeschlossen ist. H e r z o g erhielt aus einem reinen Metakresol von K a h l b a u m nur 144 bzw. 149 p. c. Trinitrometakresol, während er 174 hätte finden müssen. Verf. weist nach, daß dies auf einem Nichtinnehalt der Vorschrift beruht. Eine zehnjährige Erfahrung hat gezeigt, daß nicht nur in den meisten Fällen, sondern i m m e r durch Nitrierung nach seiner Vorschrift der Metakresolgehalt von Kresolgemischen zuverlässig zu bestimmen ist. Aus im Text näher angegebenen Gründen scheint der Zeitpunkt gekommen zu sein, bei einer künftigen Neubearbeitung des Arzneibuches die 1900 bekannt gegebene Methode des Verf. zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen usw. obligatorisch zu machen.

Fr.

Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe. (Nr. 189 476. Kl. 12a. Vom 27./2. 1906 ab. A. H e s s e in Wilmersdorf b. Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß man ein energisch mit Magnesium reagierendes Alkyl- oder Arylhalogenid mit Magnesium in Reaktion bringt und in die reagierende Mischung die Lösung des in eine Magnesiumverbindung überzuführenden Chlorids einträgt.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Magnesiumverbindungen aromatischer Chloride, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch von Magnesium und der Lösung des Chlorids eine Lösung eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids einwirken läßt, oder umgekehrt, die ätherische Lösung eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids mit Magnesium und einer Lösung eines aromatischen Chlorids versetzt. —

Das Verfahren ist eine Verallgemeinerung des bei der Darstellung der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats verwendeten (Berl. Berichte 39, 1147 [1906]). Es beruht wie dieses auf der Verwendung fertig gebildeten Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids als Katalysator. Das Verfahren ließ sich insofern nicht voraussehen, als sich die Chlorverbindungen bei der G r i g n a r d s c h e n Reaktion ganz anders verhalten wie die Brom- und Jodderivate, so daß man aus der Darstellung der Magnesiumverbindung des Bromdimethylanilins, derart, daß Magnesium zunächst mit Alkylbromid behandelt und dann erst auf das andere Bromid zur Einwirkung gebracht wurde, keinen Schluß ziehen konnte, ganz abgesehen davon, daß für letztere Reaktion eine andere Erklärung (Anätzung des Magnesiums) gegeben worden ist. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylverbindungen aus ihren Alkalosalzen. (Nr. 192 881. Kl. 12q. Vom 22./7. 1906 ab. *Chemische Fabrik Grünau Lands hoff & Meyer, A.-G.*)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der freien aromatischen Hydroxylverbindungen aus ihren Alkalosalzen unter gleichzeitiger Gewinnung von Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalosalze unter Druck bei Temperaturen über 150° mit Kohlenoxyd behandelt. —

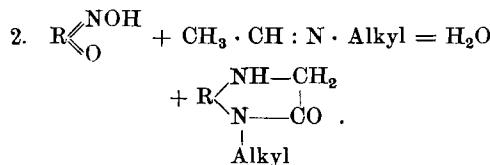
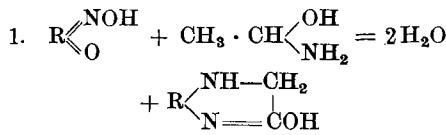
Das Verfahren hat den Vorzug, daß man neben den Phenolen wertvollere Produkte als die Natriumsalze der sonst verwendeten Mineralsäuren erhält. Das Kohlenoxyd wirkt dabei als Anhydrid der Ameisensäure, so daß das Verfahren mit demjenigen der Zersetzung von Naphtholnatrium durch Kohlensäure oder der Alizarinschmelze mittels schwefliger Säure (Patent 12 938) in Parallele zu stellen ist. Das Kohlenoxyd wird von Generatorgasen geliefert, die sorgfältig von Sauerstoff freizuhalten sind. Bei Anwendung des Verfahrens auf die Alizarinschmelze bleibt das Alizarin zunächst im ameisensauren Natrium aufgelöst und kann durch Zusatz von wenig Mineralsäure ausgefällt werden.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von 2-Oxydihydro- bzw. 1-Alkyl-2-ketodihydrochinolinen. (Nr. 196 563. Kl. 12p. Vom 23./12. 1906 ab. Dr. Martin Lange in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 2-Oxydihydro- bzw. 1-Alkyl-2-ketodihydrochinolinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetaldehyd und Ammoniak oder primäre aliphatische Amine bzw. Aldehydammoniak oder die Kondensationsprodukte aus Acetaldehyd und primären aliphatischen Aminen (Schiff'sche Basen) auf aromatische o-Oxynitrosoverbindungen einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen



Die Verbindungen des Acetaldehyds mit Ammoniak bzw. Aminen brauchen nicht isoliert zu werden, sondern man kann die Lösung der Komponenten in molekularen Verhältnissen auf die Nitrosoverbindungen einwirken lassen. Wenn die Oxy- und Nitrosogruppe in o-Stellung mehrmals vorhanden sind, so bilden sich Körper mit mehreren Oxyparadiazinringen. Durch letztere erhalten die Substanzen zugleich basische und saure Eigenschaften, während Substitution des einen Wasserstoffatoms am Stickstoff durch einen Kohlenwasserstoffrest die saure Natur des Ringes aufhebt. Die Reaktion wird zweckmäßig in Gegenwart eines Überschusses des Amins oder eines Alkalicarbonates ausgeführt, um die Nitrosoverbindung in Lösung

zu bringen und die Reaktion zu beschleunigen. Die Produkte sind therapeutisch wertvoll, können aber auch als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung benutzt werden. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen beschrieben. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. (Nr. 193 136. Kl. 12q. Vom 5./12. 1906 ab. Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten bei Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß vor Einleitung der nach bekannter Arbeitsweise erfolgenden Kondensation Harze bzw. Harzsäuren in dem Gemisch oder in einzelnen Bestandteilen desselben aufgelöst werden. —

Das Verfahren ermöglicht eine ruhige und beinahe vollständige Durchführung der Reaktion, so daß sich nur ganz geringe Mengen des Phenols der Reaktion entziehen, und das Reaktionsprodukt unmittelbar technisch verwendet werden kann. Seine Lösungen bilden in Verdünnung mit Wasser haltbare Emulsionen, die z. B. für die Desinfektion wertvoll sind. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von aromatischen o-Oxyaldehyden. (Nr. 196 239. Kl. 12o. Vom 9./12. 1906 ab. Dr. Hugo Weil in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatischen o-Oxyaldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische o-Oxycarbonsäuren oder deren Salze bei Gegenwart von Borsäure mit Hilfe von Natriumamalgam, Magnesiumamalgam oder ähnlich wirkenden Reduktionsmitteln, sei es in fertiger Form oder durch Elektrolyse einer Salzlösung erzeugt, behandelt. —

Bei den bisherigen Versuchen zur Reduktion der Salicylsäure war es nicht möglich, den Aldehyd darzustellen, was nach dem vorliegenden Verfahren ermöglicht ist. Es ist zweckmäßig, den Aldehyd durch gleichzeitiges Ausschütteln oder durch Überführung in ein schwerlösliches Kondensationsprodukt der weiteren Reduktion zu entziehen. Die Ausbeute an Aldehyd wird durch Zusatz von Neutralsalzen erhöht. *Kn.*

Philippe Chuit. Verfahren zur Darstellung aromatischer Oxyaldehyde. (Pli cacheté 824 vom 1./7. 1895. Sitzung vom 30./1. 1907. Bericht dazu von Julius Demant. (Veröff. ind. Ges. Mühl., 77, 72—74. Januar/Februar 1907.)

Das Verfahren des Verf. besteht in einer Abänderung des bekannten Reiher'schen Verfahrens, die vor allem darauf ausgeht, eine höhere Temperatur bei der Reaktion zu vermeiden. Um ohne Anwendung eines Lösungsmittels eine möglichst innige Mischung der Reaktionskomponenten zu bewirken, bedient Verf. sich eines bekannten Mittels, nämlich des kräftigen Rührens. Nach Versuchen des Berichterstatters sind die Ausbeuten nach dem neuen Verfahren nicht besser wie bisher. *Bucherer.*

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden und Polyoxyaldehyden oder von unvollständig alkylierten aromatischen Polyoxyaldehyden oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther. (Nr. 193 958. Kl. 12o. Vom 22./9. 1905 ab. Dr. Camille Dreyfus in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden und Polyoxyaldehyden oder von unvollständig alkylierten aromatischen Polyoxyaldehyden oder von Gemischen derselben durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther, dadurch gekennzeichnet, daß als Spaltungsmitel wasserfreies sublimiertes Aluminiumchlorid verwendet wird. —

Die Verseifung mittels Aluminiumchlorid ist zwar bei gewissen Phenoläthern bereits verwendet worden, dagegen nicht bei solchen mit Seitenketten, wo man auch nach den bisherigen Erfahrungen (Abspaltung der Methylgruppe aus Toluol durch Einwirkung von Aluminiumchlorid) eine vollständige Zerstörung der Seitenkette hätte erwarten müssen.

Kn.

Savarau. Verfahren zur Darstellung cyclischer Aldehyde. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 146, 297. 10./2. 1908.)

Man kondensiert die Mg-Verbindungen cyclischer Halogenverbindungen (Brombenzol, Brom-p-xylool) mit Chloral; es entstehen Verbindungen der Form R.CHOH.CCl3. Diese werden mit wässrigen Alkalicarbonaten gekocht und zerfallen hierbei zu CHCl3 und Aldehyden R.CHO, außerdem partiell in Oxsäuren R.CHOH.COOH, die ihrerseits ebenfalls Aldehyde R.CHO geben. Als Nebenprodukte treten auf di-substituierte Maleinsäuren und substituierte Essigsäuren, letztere wahrscheinlich durch Reduktion der Glykolsäuren. Die Methode wird empfohlen zur raschen Darstellung seltener Aldehyde. Dargestellt wurden Benzaldehyd und p-Xylylaldehyd, der durch folgende Derivate charakterisiert wurde: p-Nitro- und Benzylphenylhydrazon, β -Naphthylamin, Cyanessigsäureverbindung.

Rochussen.

S. Rothenfusser. Kondensation von p-Phenylen-diamin, β -Naphthylamin und β -Naphthylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen. (Ar. d. Pharmazie 245, 360—376. 31./8. [16./6.] 1907. München.)

Die Kondensation genannter Basen mit Aldehyden und Ketonen vollzieht sich in wässrig-alkoholischer Lösung mit oder ohne Natriumacetat. Die Kondensationsprodukte sind im allgemeinen nicht leicht löslich, insbesondere sind sie in Petroläther sehr wenig löslich und eignen sich deshalb zur Charakterisierung. Dargestellt wurden Kondensationsprodukte aus p-Phenyldiamin und β -Naphthylamin mit Zimtaldehyd und terpenfreiem Cassiaöl, von β -Naphthylhydrazin mit Citral, Zimtaldehyd, Vanillin, Anisaldehyd, Piperonal und Carvon.

Rochussen.

Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten (Nr. 193 350. Kl. 12p. Vom 3./11. 1904 ab. [A.])

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aminoxyderivaten des Phenylnaphthimidazols, darin bestehend, daß man o-Diaminonaphtholsulfosäuren durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds in die entsprechenden Benzylidenverbindungen überführt, diese durch Erwärmen in saurer Lösung in die Imidazole umwandelt und als dann die Nitrogruppe reduziert oder die Imidazolbildung und die Reduktion der Nitrogruppe in der Weise zu einer Operation vereinigt, daß man auf die Benzylidenverbindungen der o-Aminoazofarbstoffe saure Reduktionsmittel im Überschuß einwirken läßt. —

Die als Ausgangsmaterial dienenden Diaminonaphtholsulfosäuren werden aus Aminonaphtholsulfosäuren erhalten, indem man diejenigen von deren Monoazofarbstoffen reduziert, die in saurer Lösung durch Kupplung mit einer Diazoverbindung entstanden sind. Die Imidazolbildung aus den Benzylidenverbinden verläuft bei den vorliegenden Sulfosäuren sehr glatt, während das Benzyliden-o-naphthylendiamin selbst nur schwer reagiert. Das Verfahren ist an einer größeren Anzahl von Beispielen beschrieben.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Athanolaminen. (Nr. 193 634. Kl. 12q. Vom 8./12.

1906 ab. [M.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatischen Athanolaminen, darin bestehend, daß man die Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone unter sorgfältiger Kühlung sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit Natriumamalgam und verd. Säuren reduziert. —

Die Reduktion von Cyanhydrinen zu Alkoholbasen ist bisher nicht gelungen, weil leicht Blausäure abgespalten wird, oder Verseifung eintritt. Bei vorsichtigem Arbeiten nach vorliegendem Verfahren gelingt die Ausführung der Reduktion.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Diamino- und alkylierten Diaminobenzoylalkaminen. (Nr. 194 365. Kl. 12q. Vom 30./9. 1906 ab. Dr. Alfred Einhorn in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der m-p-Diamino- und alkylierten Diaminobenzoësäurealkaminester:

1. durch Veresterung der m-p-Diamino- bzw. alkylierten Diaminobenzoësäuren mit Alkaminen.
2. durch Reduktion der m-p-Dinitro-, m-p-Nitramino- und Nitroalkylaminobenzoësäurealkaminester,
3. durch Erhitzen von m-p-Diamino- und alkyliertem Diaminobenzoësäurehalogenalkylester mit Aminen,
4. durch Erhitzen der m-p-Diamino- und alkylierten Diaminobenzoësäureester mit Alkaminen. —

Die Produkte sind als Medikamente wertvoll, indem sie stark und dauernd lokalanästhesierend wirken und wenig giftig sind. Dabei sind sie ebenso reizlos wie p-Aminobenzoësäurediäthylaminoäthanol (Novokain).

Kn.

Verfahren zur Darstellung der Dialkylaminodimethyläthylcarbinolhalogenalkylate und ihrer Benzoylverbindungen. (Nr. 195 813. Kl. 12q. Vom 16./2. 1907 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Dialkylaminodimethyläthylcarbinolhalogenalkylate u. ihrer Benzoylverbindungen, darin bestehend, daß man auf Dialkylaminodimethyläthylcarbinol und seine Benzoylverbindung Halogenalkyle einwirken läßt. —

Es sind wohl bereits homologe Choline mit primärem und sekundärem Alkoholcharakter bekannt gewesen, die vorliegenden, von einem tertären Alkohol abgeleiteten sind aber neu. Sie haben auf fallenderweise eine wesentlich geringere Giftigkeit als die Salze des gewöhnlichen Cholins und sind frei

von dessen Curarewirkung. Aus der Abschwächung der Giftwirkung durch Verlängerung der Seitenkette bei den Homologen des Neurins konnte auf die Choline kein Schluß gezogen werden. Die Produkte sollen therapeutisch verwendet und zur Darstellung anderer therapeutischer Präparate benutzt werden. *Kn.*

Friedrich Reverdin. Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols. (Berl. Berichte **40**, 2848—2857 [1907].)

In das p-Aminophenol wurde der Acetyl-, der Benzoyl- und der Toluolsulfonylrest eingeführt, und die substituierten Produkte unter verschiedenen Bedingungen nitriert. Beim 1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonylaminophenol treten 2 Nitrogruppen in o-Stellung zur Amidogruppe, an der Hydroxylgruppe tritt Verseifung ein, ebenso verläuft die Nitrierung des 1-O-Benzoyl-4-N-toluolsulfonylaminophenols in bezug auf den Aminophenolkern, außerdem werden noch die Substituenten nitriert. Bei der Nitrierung des 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-acetylaminophenols tritt nur eine Nitrogruppe in den Aminophenolkern, ebenso beim 1-O-Toluolsulfonyl-4-N-benzoylaminophenol, wiederum in o-Stellung zur Amidogruppe.

Schwalbe.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Nitrosobenzol und anderen Nitrosokörpern. (Nr. 192519. Kl. 12o. Vom 5.11. 1905 ab. Dr. O. Diefenbach in Darmstadt.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Nitrosobenzol und anderen Nitrosokörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Nitrosokörper unter Verwendung neutraler Elektrolyte der Reduktion in Bädern ohne Diaphragmen unterwirft.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unter Verwendung von Bädern mit Diaphragmen den zu reduzierenden Nitrosokörper abwechselnd der Stromwirkung an der Kathode und an der Anode aussetzt und dabei durch geeignete Mittel, soweit nötig, dafür sorgt, daß in beiden Räumen der Elektrolyt während des Prozesses neutral bleibt. —

Das Verfahren ermöglicht die Isolierung des Nitrosobenzols, dessen Bildung bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols bisher nur indirekt nachgewiesen war. Es scheint, daß sich zunächst an der Kathode Phenylhydroxylamin bildet, das, sobald es zur Anode gelangt, zu Nitrosobenzol oxydiert wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe. Nr. 194 883. Kl. 12q. Vom 4./8. 1906 ab. R. Wölfeinstein in Berlin und O. Böters in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten Nitroverbindungen der aromatischen Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Derivate und Substitutionsprodukte, sowie solche heterocyclische Verbindungen, die mindestens einen Benzolkern enthalten, mit Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in der Wärme behandelt. —

Durch das Verfahren wird die vorherige Einführung der Phenolgruppe erspart, die bekanntlich eine mehr oder weniger schwierige Operation ist,

während das vorliegende Verfahren sehr einfach durchführbar ist. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von o-Nitrosobenzylalkohol und Anthranil. (Nr. 194 811. Kl. 12o. Vom 11./12. 1906 ab. [Kalle].)

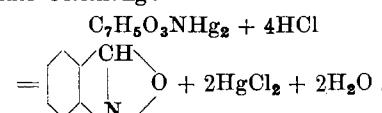
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitrosobenzylalkohol und Anthranil, darin bestehend, daß man aus dem Reaktionsprodukte von Alkalien auf o-Nitrotoluol mit Wasserdampf die flüchtigen Bestandteile isoliert und aus dem vom Wasser getrennten Destillat mit Metallsalzen die Verbindung von der Zusammensetzung des o-Nitrosobenzylalkohols ausfällt und hierauf dem Filtrate mit starker Salzsäure das Anthranil entzieht. —

Der nichtflüchtige Rückstand der Reaktionsmasse besteht aus anthranilsaurem Natrium. Zum Ausfällen des o-Nitrosobenzylalkohols kann beispielsweise Quecksilberchlorid dienen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Anthranil. (Nr. 194 364. Kl. 12p. Vom 28./11. 1906 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthranil, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 182 218¹), erhältliche Di-quecksilberverbindung des o-Nitrotoluols oder deren Chlorhydrat mit starker Salzsäure behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. —

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Das Anthranil scheidet sich als Chlorhydrat aus, und dieses wird an feuchter Luft und selbst im Exsiccator unter Abspaltung von Salzsäure zerstellt, wobei Anthranil in guter Ausbeute als Öl hinterbleibt. Das Anthranil soll zur Darstellung von Anthranilsäure dienen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern. (Nr. 194 748. Kl. 12q. Vom 15./1. 1905 ab. [M]. Zusatz zum Patente 179 627 vom 27./11. 1904¹); siehe diese Z. **20**, 837 u. 1789 [1907].)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 179 627 und dessen Zusatz 180 291 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Aminobenzoësäurehalogenalkylester mit sekundären Basen umsetzt. —

Die p-Aminobenzoësäurehalogenalkylester werden entweder durch Veresterung der p-Aminobenzoësäure mit Halogenhydrinen oder durch Reduktion der p-Nitrobenzoësäurehalogenalkylester dargestellt. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von p-Aminodiphenylamin und Derivaten desselben. (Nr. 193 351. Kl. 12q. Vom 9./9. 1906 ab. Dr. Fritz Ullmann in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von p-Aminodiphenylamin und Derivaten desselben, darin bestehend, daß man 4-Aminodiphenylamin-

¹) Siehe diese Z. **21**, 219 (1908).

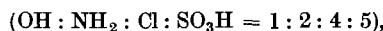
²) Frühere Zusatzpatente 180 291, 180 292.

2-sulfosäure bzw. deren Derivate mit Mineralsäuren bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. —

Die Abspaltung der Sulfogruppe mittels Schwefelsäure war bisher bei p-Aminodiphenylaminsulfosäurederivaten nur bei 150—160° ermöglicht worden, was bei Verwendung von empfindlichen Substanzen leicht zu Nebenreaktionen Veranlassung geben kann. Nach vorliegendem Verfahren erhält man infolge der niedrigeren Temperatur dagegen reine Produkte. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung der Chloraminophenol-sulfosäure (OH : NH₂ : Cl : SO₃H = 1 : 2 : 4 : 5). (Nr. 194 935. Kl. 12q. Vom 4./11. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Chloraminophenolsulfosäure

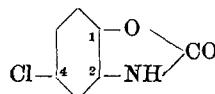


darin bestehend, daß man das 4-Chlor-1¹-oxybenzoxazol bzw. das entsprechende 4-Chlor-1¹-methylbenzoxazol sulfiert und die so erhaltenen Sulfosäuren mit verseifenden Agenzien behandelt. —

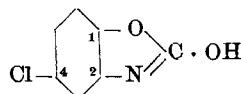
Während bei der Sulfonierung des Acetyl-o-amino-p-chlorphenols



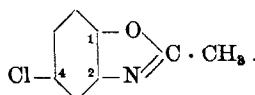
die Sulfogruppe in 6-Stellung tritt, und nach dem Verseifen dieselbe Chloraminophenolsulfosäure entsteht, die man durch direkte Sulfonierung erhält (Pat. 132 423, franz. Pat. 301 530), tritt bei dem vorliegenden Verfahren die Sulfogruppe in die 5-Stellung. Die Ausgangsmaterialien haben die Formel



oder tautomer:



(Am. Chem. J. 32, 26 [1904] bzw.



(Am. Chem. J. 32, 42 [1904]). Die neue Chloraminophenolsulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen dienen. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenoestern. (Nr. 195 226. Kl. 12q. Vom 27./1. 1906 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Arylsulfosäure-2-amino-4-sulfophenoestern, darin bestehend, daß man 2-Nitro-1-phenol-4-sulfosäure in wässriger Lösung mit Arylsulfochloriden bei Gegenwart salzsäurebindender Mittel behandelt und die so erhältlichen Nitroarylsulfosäuresulfo-phenoester reduziert. —

Die Reaktion verläuft leicht und quantitativ, während andere negative Gruppen als die Sulfogruppe, z. B. Nitrogruppen, die für das o-Nitrophenol bekannte Reaktion hindern. *Kn.*

L. Rosenberg. Zur Frage der Beständigkeit der Diazoverbindungen. (Nachr. der Gesellsch. zur Beförd. d. Manufaktur-Industrie 10, 348—353 [1906]. Moskau.)

Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung unter verschiedenen Bedingungen durch Titration mit β -Naphthollösung bestimmt. Sie nimmt zu mit dem Überschuß an HNO_2 , beim Zusatz von verschiedenen Salzen zur salzsäuren Lösung (am wirksamsten ist KJ , ZnCl_2 dagegen bleibt ohne Wirkung) und beim Ersatz der Salzsäure durch schwächere, besonders organische Säuren. Mit der Konzentration der Salzsäure nimmt die Beständigkeit der Lösung zu. Auch Zusatz von Alaun oder ZnCl_2 zur essigsäuren Lösung hemmt die Zersetzung. *A. Porai-Koschitz.*

Grandmougin. Notiz über die beständigen Diazoverbindungen. (Rev. mat. col. 11, 232 [1907].) Beschreibung der Mittel und Wege zur Haltbarmachung von Diazoverbindungen insbesondere für die Verwendung zur Herstellung von Eisfarben. *Krais.*

F. Erban und A. Mebus. Studien über die Neutralisation von sauren Diazolösungen. (Chem.-Ztg. 31, 1011—1014 [1907].)

Eine Reihe von Basen, die in der Textilfärberei und Druckerei Anwendung finden, wurde diazotiert, und das Verhalten der sauren Diazolösungen bei der Neutralisation mit Soda oder Ätznatron (Methylorange als Indicator) untersucht. Bei sehr vielen Basen tritt Farbenumschlag ein, wenn nur mehr 1 Äquivalent freier Säure vorhanden ist, nicht nur bei Sulfaten, sondern auch bei Chloriden. Zugleich tritt häufig Trübung ein. *Schwalbe.*

Adolf Baeyer. Dibenzalacetone und Triphenylmethan. (Berl. Berichte 40, 3083—3090 [1907].)

Die Färbung der Doppelsalze der in der Parastellung halogenierten Triphenylcarbinolchloride führt nicht entgegen der Anschauung von G o m b e r g von einer chinoiden Umlagerung her, sondern beruht auf Halochromie. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß dies auch für das nicht substituierte Triphenylcarbinolchlorid zutrifft, sowie auch für die Sulfate des Triphenylcarbinols und seiner halogenhaltigen Derivate. Da die Färbung der Verbindungen der Amingruppe, sowie die der entsprechenden Glieder der Fuchsingruppe ebenso unzweifelhaft auf einer chinoiden Umlagerung beruht, gibt es also in der Triphenylcarbinolreihe zwei verschiedene Ursachen der Färbung, die Halochromie und die chinoide Umlagerung. Was die Phthaleine betrifft, so wurde experimentell nachgewiesen, daß der in denselben enthaltene Lactonring an dem Zustandekommen der Färbung nicht beteiligt ist, so daß für die Phthaleine dasselbe gilt, was für die Derivate des Triphenylcarbinols nachgewiesen ist. *Schwalbe.*

Guido Goldschmidt. Über ein bei der technischen Gewinnung von Benzoësäure aus Steinkohlensteer beobachtetes Produkt. (Wiener Monatshefte 28, 1091 [1907].)

Auf das Vorkommen von Benzonitril im Steinkohlensteer gründet sich ein Patent (D. R. P. 109 122)¹⁾, nach dem die Leicht- und Mittelöle, nach dem Auswaschen der Phenole mit verd. Natronlauge, mit einem Überschuß von Alkalilauge

1) Diese Z. 13, 249 (1900).

bis zur erfolgten Verseifung behandelt werden. Die „Teerprodukten- und Dachpappenfabrik Julius Rütggers in Angern bei Wien“ gewinnt nach diesem Verfahren Benzoesäure. Nach der Verseifung wird die Lösung des Natriumbenzoats mit Säure zerlegt, die Benzoesäure abgeschleudert und destilliert. Hierbei ging nach der Benzoesäure ein höher als 260° siedendes flüssiges Öl über, das Verf. untersucht hat. Er hat festgestellt, daß es vorzugsweise aus 1, 3, 4-Xylenolbenzoat besteht. Die Entstehung des Esters ist so zu erklären: Das technische Rohmaterial enthält trotz der Behandlung mit Alkali noch Phenole, welche nach der Verseifung des Benzonitrils beim Ansäuern mit ausfallen. Die niedrigen Phenole lösen sich hierbei im Wasser, die höheren, in Wasser schwer löslichen Phenole, besonders 1, 3, 4-Xylenol, bleiben bei der Benzoesäure; bei der Destillation derselben sind die Bedingungen für die Esterbildung durch den großen Säureüberschuß gegeben.

Kaselitz.

A. Binz u. Th. Marx. Zur Kenntnis des Hydrosulfits.

IV. (Berl. Berichte 40, 3855—3860 [1907].)

Bei der Einwirkung von Hydrosulfit auf Benzoylchlorid entstehen Benzoesäureanhydrid und Benzoyldisulfid; bei Gegenwart von Pyridin außerdem noch eine rote Base und eine gelbe Verbindung, die sich in die rote Base überführen läßt. *Schwalbe.*

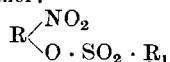
Eugen Grandmougin und J. R. Guisan. Reduktion von o-nitrierten Azosalicylsäuren mit Natriumhydrosulfit. (Berl. Berichte 40, 4205. [26./10. 1907].)

Verf. haben früher gezeigt, daß bei der Reduktion von o-Nitroazokörpern mit Hydrosulfit Azimidoxyde entstehen. Mitunter werden durch weitere Einwirkung Triazolverbindungen gebildet. In anderen Fällen werden beide Körper nebeneinander erhalten. Bei der Reduktion von o-nitrierten Azosalicylsäuren entstanden direkt Triazolverbindungen. Untersucht wurden o-Nitrotoluulazosalicylsäure und o-Nitrobenzolazosalicylsäure. *Kaselitz.*

Verfahren zur Darstellung von o-nitrierten Aminoderivaten der Benzol- und Naphthalinreihe. (Nr. 194 951. Kl. 12q. Vom 7./3. 1906 ab.

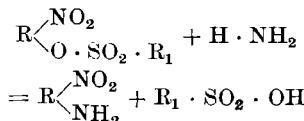
F. Ullmann in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-nitrierten Aminoderivaten der Benzol- und Naphthalinreihe, darin bestehend, daß man Ammoniak bzw. primäre oder sekundäre aliphatische Amine bzw. primäre oder sekundäre monocalkylierte aromatische Amine der Benzol- und Naphthalinreihe einwirken läßt auf Arylsulfosäureoxyarylester der allgemeinen Formel:

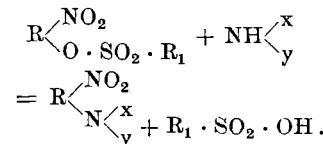


(R und R₁ = Aryl oder substituiertes Aryl der Benzol- und Naphthalinreihe von gleicher oder verschiedener Zusammensetzung), welche in dem mit R bezeichneten Rest eine oder zwei Nitrogruppen enthalten, von denen mindestens eine in Orthostellung zur Oxyarylsulfogruppe steht. —

Das Verfahren verläuft nach den Gleichungen



bzw.



Man erhält im allgemeinen gute Ausbeuten, in einigen Fällen verläuft die Reaktion nahezu quantitativ. Das Verfahren ist an einer größeren Anzahl von Beispielen beschrieben. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von p-Nitrodiphenylamin und Derivaten desselben. (Nr. 193 448. Kl. 12q. Vom 17./7. 1906 ab. Dr. Fritz Ullmann in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von p-Nitrodiphenylamin und Derivaten desselben, darin bestehend, daß man 4-Nitrodiphenylamin-2-sulfosäure oder deren Derivate bei gewöhnlichem Druck mit Mineralsäuren bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Abspaltung der Sulfogruppen aus Diphenylaminlderivaten wurde mit Mineralsäuren unter Druck erhitzt oder eine sehr hohe Temperatur angewendet, was bei empfindlichen Substanzen zu Nebenreaktionen Veranlassung geben konnte. Bei vorliegendem Verfahren erhält man ohne Druck bei relativ niedriger Temperatur einen glatten Reaktionsverlauf. Außerdem ermöglicht das Verfahren die Anwendung von Salzsäure, die bei höherer Temperatur und unter Druck die Gefäße angreifen würde. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters von Protocatechualdehyd. (Nr. 193 543. Kl. 12o. Vom 13./9. 1906 ab. Dr. Hermann Pauly in Würzburg. Zusatz zum Patente 190 788 vom 8./5. 1906; siehe diese Z. 21, 263 [1908].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 190 788 geschützten Verfahrens zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd, darin bestehend, daß man Dichlorpiperonal nicht mit dem gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden wasserfreien Säuren, die durch Anhydrierung oder Zersetzung Wasser abgeben, sondern mit konz. Schwefelsäure behandelt. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C₃H₅ durch Oxydation mit Ozon. (Nr. 192 565. Kl. 12o. Vom 26./8. 1906 ab. Edward Charles Sprague in Neu-York. Priorität vom 26./10. 1905 auf Grund der Anmeldung in Großbritannien.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C₃H₅ durch Oxydation mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart einer wässrigen Bisulfatlösung durchführt. —

Das Verfahren bezieht sich besonders auf Isoeugenol. Bei dem bisher üblichen Verfahren bildeten sich viele harzige Nebenprodukte, die mit dem hergestellten Vanillin die zu oxydierende Masse verdickten und die Einwirkung des Ozons erschweren. Bei vorliegendem Verfahren verbindet sich ein Teil des Vanillins mit dem Bisulfat und wird

hierdurch der Oxydationsmasse entzogen. Ferner wird ein Teil des Bisulfits zu Sulfat oxydiert und ausgeschieden. Hierdurch wird eine dicke Emulsion gebildet, die das Isoeugenol fein verteilt enthält, so daß das Ozon gut einwirken kann, da die Harzbildung verhindert wird. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycinester.

(Nr. 194 884. Kl. 12q. Vom 13./1. 1907 ab. G. I m b e r t und K o n s o r t i u m f. e l e k t r o c h e m. I n d u s t r i e, G. m. b. H. in Nürnberg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylglycinester aus äquimolekularen Mengen von Chloressigester und Anilin, dadurch gekennzeichnet, daß der sich bildende Chlorwasserstoff während der Reaktion bei Gegenwart von Wasser an anorganische Basen oder basisch wirkende Salze gebunden wird. —

Bei der Herstellung von Phenylglycinester aus Chloressigester und Anilin mußten 2 Mol. des letzteren verwendet werden, um die Salzsäure zu binden. Außerdem konnten die Reaktionsprodukte nicht vollständig mittels heißen Wassers getrennt werden, weil der Ester in der Anilinsalzlösung ziemlich beträchtlich löslich ist. Die Bindung der Salzsäure an Basen oder basisch wirkende Salze, wie sie für die Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure vorgeschlagen worden ist (Pat. 111 911 und 122 687), ist nicht ohne weiteres möglich, weil die Masse fest wird, und die Reaktion nicht zu Ende geht. Dies wird durch den Wasserzusatz vermieden, dessen Anwendbarkeit nicht ohne weiteres vorausgesehen werden konnte, weil zu befürchten war, daß die Kondensation durch das Wasser verhindert oder doch so stark verzögert werden würde, daß die als Nebenreaktion auftretende Verseifung des Chloressigesters überhand genommen hätte. Tatsächlich hat aber das Wasser keinen schädlichen Einfluß, und man erhält den Phenylglycinester in guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure

($\text{SH : COOH} = 1 : 2$). (Nr. 193 290. Kl. 12q. Vom 26./7. 1906 ab. [C]. Zusatz zum Patente 189 200 vom 29./6. 1906; s. diese Z. 21, 321.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 189 200 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thiosalicylsäure ($\text{SH : COOH} = 1 : 2$), darin bestehend, daß an Stelle der dort benutzten Alkalisulfhydrate hier Alkalisulfide verwendet werden. —

Die Einwirkung der Alkalisulfide auf o-Halogenbenzoësäuren verläuft ebenso glatt wie das Verfahren des Hauptpatents. Ein Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen befördert die Reaktion. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

(Nr. 194 040. Kl. 12o. Vom 1./7. 1905 ab. [Kalle].)

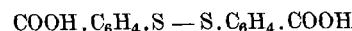
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen auf die Thioglykolsäure einwirken läßt und die hierbei entstandenen Reaktionsprodukte entweder in der Reaktionsmasse selbst oder nach vorhergegangener Isolierung erhitzt, mit oder ohne Verwendung eines Lösungsbzw. Verdünnungsmittels. —

Man erhält beispielsweise mittels Diazobenzolchlorid eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die beim Erhitzen in Phenylthioglykolsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ übergeht. In analoger Weise verläuft das Verfahren bei anderen Diazoverbindungen. Hierdurch sind zahlreiche Arylthioglykolsäuren bequem zugänglich. Sie sollen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Produkten verwendet werden. *Kn.*

. $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ übergeht. In analoger Weise verläuft das Verfahren bei anderen Diazoverbindungen. Hierdurch sind zahlreiche Arylthioglykolsäuren bequem zugänglich. Sie sollen als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Produkten verwendet werden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Methylthiosalicylsäure. (Nr. 193 800. Kl. 12q. Vom 5./12. 1906 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Methylthiosalicylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man methylierende Mittel auf alkalische Lösungen der Dithiosalicylsäure

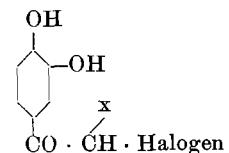


in der Wärme einwirken läßt. —

Während nach früheren Angaben durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Dithiosalicylsäure in methylalkoholischer Lösung in mangelhafter Ausbeute deren Dimethylester entsteht, wird nach vorliegendem Verfahren im wesentlichen Methylthiosalicylsäure neben geringen Mengen ihres Methylesters erhalten. Das Produkt dient zur Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe. *Kn.*

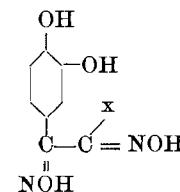
Verfahren zur Darstellung von 3,4-Dioxophenylglyoxim und 3,4-Dioxophenylalkylglyoximen. (Nr. 195 655. Kl. 12o. Vom 12./6. 1906 ab. [Schering].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 3,4-Dioxophenylglyoxim und 3,4-Dioxophenylalkylglyoximen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 3,4-Dioxophenylhalogenalkylketone von der Formel



worin x ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet, Hydroxylamin einwirken läßt.

Die neuen Verbindungen haben die Formel



Sie sollen als Ausgangsmaterial zur Darstellung therapeutisch wirkender Verbindungen dienen, die insbesondere blutdrucksteigernde Eigenschaften haben. *Kn.*

Desgleichen. (Nr. 195 656. Kl. 12o. Vom 14./7. 1906 ab; Zusatz zum vorstehenden Patente [Schering].)

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 195 655 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3,4-Dioxophenylglyoxim, darin bestehend, daß man an Stelle der 3,4-Dioxophenylhalogenalkylketone Amino- oder Monoalkylaminoacetobrenzatechin mit Hydroxylamin unter Zusatz einer die Auflösung in Wasser herbeiführenden Säure behandelt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in essigsaurer Lösung ausführt. —

Es wird sowohl der Ketonsauerstoff als auch die Amin- und Monoalkylaminogruppe durch den Hydroxylaminrest ersetzt, was insofern überraschend ist, als Hydroxylamin mit dem analog konstituierten Aminoaceton kein Dioxim bildet.

Kn.

Desgleichen. (Nr. 195 657. Kl. 12o. Vom 26./7. 1906 ab; Zusatz zum vorstehenden Patente. [Schering].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 195 655 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3,4-Dioxyphenylglyoxim, darin bestehend, daß man an Stelle der 3,4-Dioxyphenylhalogenalkylketone Dialkylaminoacetobrenzatechin mit Hydroxylamin behandelt. —

Die Reaktion ist überraschend, da Hydroxylamin mit Dialkylaminoacetonen kein Dioxim bildet.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther. (Nr. 194 034. Kl. 12o. Vom 7./8. 1906 ab; Zusatz zum Patente 181 593 vom 11./5. 1905¹⁾. [Basler usw.])

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 181 593 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1,3-dialkyläther, darin bestehend, daß man nicht vom Carbaminsäurechlorid ausgeht, sondern auf die Salze der Pyrogallol-1,3-dialkyläther zunächst Phosgen einwirken läßt und dann die gebildeten Zwischenprodukte mit Ammoniak behandelt.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Acylbenzoësäuren aus Phthalsäureanhydrid, Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid. (Nr. 193 961. Kl. 12o. Vom 19./9. 1906 ab. Dr. Gustav Heller in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Acylbenzoësäuren aus Phthalsäureanhydrid, Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung des Phthalsäureanhydrids auf einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Naphthalin, in Gegenwart eines leicht reagierenden Kohlenwasserstoffes, wie z. B. Benzol, durchführt. —

Die Kondensation des Phthalsäureanhydrids mit Benzol zu Benzoylbenzoësäure mittels Aluminiumchlorid ließ sich bisher nicht auf hochmolekulare Kohlenwasserstoffe übertragen. Nach vorliegendem Verfahren gelingt die Herstellung der entsprechenden Derivate, indem sich wahrscheinlich zunächst das Additionsprodukt aus Phthalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid bildet, und in diesem das Benzol gegen den höheren Kohlenwasserstoff ausgetauscht wird, worauf dann das Zwischenprodukt in das entsprechende Benzoesäurederivat übergeht. Näher beschrieben ist die Darstellung der *α*-Naphthoylbenzoësäure und der Anthracylbenzoësäure.

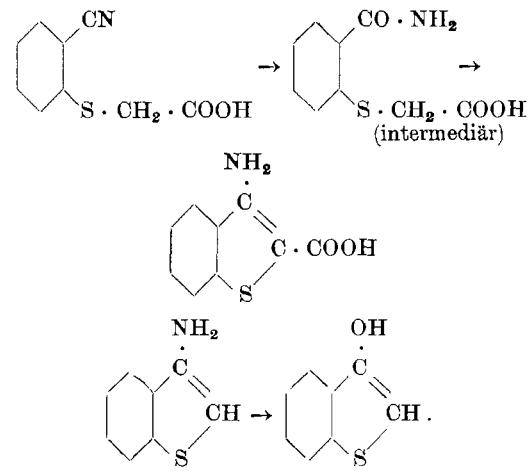
Kn.

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen. (Nr. 190 291. Kl. 12o. Vom 29./3. 1906 ab. [Kall 11e.]) Zusatz zum Patente 184 496 vom 11./3. 1906; siehe diese Z. 21, 222 (1908).

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent

184 496 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thionaphthenderivaten, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung des 3-Oxy(1)thionaphthens die o-Cyanphenylthioglykolsäure anstatt mit Alkalien hier mit Säuren behandelt. —

Das Verfahren verläuft auch hier nach folgendem Schema:



Karsten.

Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure. (Nr. 196 016. Kl. 12o. Vom 19./10. 1905 ab. Zusatz zum Patente 192 075 vom 9./5. 1905¹⁾. [Kalle.])

Patentanspruch: Eine Ausbildung des Verfahrens nach Patent 192 075 zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure, darin bestehend, daß man ein pulveriges Gemisch von Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder eines ihrer Alkalosalze und Ätzalkali erhitzt. —

Es genügt 1 Mol. Ätznatron auf 1 Mol. des Diantriumsalzes der Phenylthioglykol-o-carbonsäure, doch erhält man bei Verwendung von 2—4 Mol. Ätznatron bessere Ausbeuten. Bei Benutzung der freien Säure verwendet man 3—6 Mol. Ätznatron.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der 1,2- und 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren. (Nr. 193 099. Kl. 12q. Vom 16./7. 1905 ab. [A.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Arylsulfosäureestern der 1,2- und 2,1-Aminonaphtholsulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Arylsulfochloride auf diese Sulfosäuren in Gegenwart von Alkalien einwirken läßt. —

Während bei der Behandlung von 1,2-Aminonaphtholsulfosäuren mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden nach dem französischen Pat. 351 125 nur in geringer Menge diazotierbare Verbindungen erhalten werden, und die Acetylreste wahrscheinlich größtenteils in die Aminogruppe eintreten, werden bei vorliegendem Verfahren in guter Ausbeute diazotierbare Verbindungen erhalten, die lediglich in der Hydroxylgruppe verestert sind.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Phenanthroanthra-chinon. (Nr. 194 328. Kl. 12o. Vom 28./10. 1906 ab. [M.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

¹⁾ S. diese Z. 20, 1247 [1907].

¹⁾ Diese Z. 21, 222 (1908).

goldhaltigem Tetrahedrit, Tennanit, Enargit und Luzonit. Die Analysierung der von der Regierung entnommenen Proben hat einen Gehalt von 9,7 bis 39,9% Kupfer und für 0,85—4,75 Doll. Gold in 1 t nachgewiesen. In dem Buld River-Bezirk kommen Adern von schwerschmelzbarem Goldkupfererz vor. An den Ausläufern des nördlichen Zambales-Höhenzuges in der Nähe von Salasa ist man mit der Erschließung von Kupfererzablagerungen, die reich an Gold sind, beschäftigt. In der Batangasprovinz enthalten die Loboo-Berge Kupfer. Die Adern bilden zwei Systeme und sind in dioritischem Gestein eingebettet; sie sind $\frac{1}{2}$ —2 Fuß mächtig und führen Bornit, Chalcopyrit, Tenorit, Kuprit, Chalcocit, Malachit und Azorit, sowie auch etwas Gold und Silber. Das Ganggestein besteht in Quarz. D.

Ostindien. Die Kautschukkultur gewinnt immer mehr und mehr an Bedeutung. In der Provinz Coorg wurden 1200 Acres Land der Kautschukkultur zugewandt. Sowohl Para- als auch Cereavarietäten wurden gepflanzt. Unterstützt werden die Kulturen durch die Regierungsversuchsstation in Mergui. Letztere verausgabte für Versuche 54 000 Rupien.

Agypten. Der Zollwert für Zinkweiß I (Vieille-Montagne) wird von nun an mit 24 Millièmes pro Kilogramm festgesetzt. Zinkweiß II (Nouvelle-Montagne) und Mennige wird von nun an laut Fakta verzollt.

England. Die Kohlenwerke beschlossen, den Preis von Kohle um 1 sh 6 d per Tonne zu erhöhen, falls der Gesetzentwurf bezüglich des 8 Stundenarbeitsstages der Kohlenarbeiter Gesetzeskraft erlangen sollte. Die Industriellen sind beim Minister bezüglich dieses neuen Gesetzes vorstellig geworden.

In britischen Geschäftskreisen findet der neue australische Zolltarif, trotz der gewährten Bevorzugung keine durchwegs freundliche Aufnahme. Man hat von dieser Kolonie dem Mutterlande gegenüber viel Besseres erwartet. Es fehlt nicht an Stimmen, welche erklären, es wäre in mancher Beziehung besser gewesen, wenn alles beim alten geblieben wäre, denn für viele Waren- gattungen wird jetzt der Einfuhrzoll, trotz der England zugesicherten Vorzugszölle viel höher sein, als früher unter dem alten Tarife ohne Preferenz.

Neugegründet wurden:

Dharrar Reefs Gold Mining Company, Ltd., London, 235 000 Pfd. Sterl., Metallgewinnung; Mount Elborns Mines, Ltd., Salisbury House Fonsbury Circus, London E. C., 250 000 Pfd. Sterl., Metallgewinnung; Anios, Ltd., London, 100 000 Pfd. Sterl., Chemische Fabrik; John Murray & Company, Ltd., Glasgow, 50 000 Pfd. Sterl., Großdrogist; J. Cameron Sivan & Company, Ltd., Newcastle on Tyne, 20 000 Pfd. Sterl., Chemikalienfabrik; James Dyson & Company, Ltd., Elland, Yorkshire, 30 000 Pfd. Sterl., Seifen- und Chemikalienfabrik; Mawson and Swan & Company, Ltd., Newcastle on Tyne, 30 000 Pfd. Sterl., Photographische Chemikalien.

Geschäftsabschlüsse:

Brazilian Extract of Meut Factory, Ltd., London, Fleischextraktfabrik, London, 10%; Nobel Dynamite Trust, Ltd., London, Explosivstofffabriken, 10%; Dunville & Company, Ltd., Belfast, Alkohol-

destillation 10%; British Aluminium Company, Ltd., London, Aluminiumfabrikation, 7%; British Oil and Guano Company, Ltd., Ölfabrik und Düngemittel, London, 10%; Acadia Sugar Refining Company, Ltd., Glasgow, Zuckerraffinerie, 2%; Schibajeff Petroleum Company, Ltd., London, Petroleumraffinerie, Verlust 76 697 Pfd. Sterl.

In Liquidation traten:

Helcke Brothers, Chemikalienfabrikanten, London; Westminster College of Chemistry and Pharmacie, Ltd., London.

Italien. In Verona ist eine A.-G. mit 720 000 Lire gegründet worden zur Erzeugung von Ricinusöl und Cocosbutter, Produkte, die in Italien immer mehr und mehr zur Verwendung gelangen.

Zufolge Verordnung des Finanzministeriums vom 26./11. 1907 sind tombackierte Eisenwaren wie vernickelte Eisenwaren zu verzollen.

Schweiz. Die Oberzolldirektion hat folgende neue Zollsätze bestimmt: Bromammonium, Brombarium, Bromcalcium, Bromkalium, Bromlithium, Bromnatrium usw. und Jodkalium nach Tarif Nr. 1009 mit 2 Frs.

Zürich. Die Allgemeine Calciumcarbidgenossenschaft m. b. H. in Gurtellen (Uri) wird den Gewinn des Jahres 1907, welcher an sich recht befriedigend ist, ganz zu Abschreibungen verwenden. In den Jahren 1903/05 wurden je 20%, 1906 10% Dividende verteilt.

Griechenland. Zum Betriebe von Bergwerksunternehmungen hat sich in Athen die Société minière Beotie (Böotien) gebildet. Gründer sind die Société des travaux publics et communaux und die Société Hellénique des mines, sowie zwei Besitzer von Bergwerkskonzessionen, das Aktienkapital beträgt 1,5 Mill. Drachmen. Aus dem Namen kann geschlossen werden, daß diese A.-G. in erster Linie in der Provinz Böotien, wo insbesondere Eisenerze und Magnesit vorkommen, Bergbauunternehmungen betreiben wird. Derzeit beginnt diese Gesellschaft mit dem Betriebe eines bei dem Dorfe Karditza liegenden Bergwerkes von Chromieisenerz, das 3 Mill. Tons Erz enthalten soll. Das Erz wird über den 4 km entfernten Hafen Larymna (im südlichen Phokis) verschifft.

Serbien. In Jagodina bei Nisch wird der Bau einer neuen Zuckerraffinerie geplant.

Bukarest. Unter der Führung der Firmen K. Halwany und Ed. Eisler wurde in Form einer A.-G. ein Unternehmen der Celluloseindustrie ins Leben gerufen (mit vorläufig 3 Mill. Lei).

Wien. Das Komitee der Vereinigten österreichischen Zuckerraffinerien liberte für Mai 7%. Der Preis für 100 kg prima Brotraffinade beträgt 76,25 Kr. ab Fabrik, 76,75 Kr. ab Prag, 77,25 Kr. ab Wien.

In Pilsen konstituierte sich eine Genossenschaft unter der Firma „Bergbaugesellschaft zur Gewinnung von Gold-, Silber- und anderen Erzen in der böhmisch-mährischen Hochebene zwischen Pilgram und Iglau“ mit dem Sitz in Pilsen. Diese Gesellschaft hat 658 Freischürfe erworben. Mit den Vorarbeiten für die Abteufung von Schächten wurde bereits im Vorjahr begonnen.

A dolf Rosenbaum und Karl Weis-

trationen und Temperaturen, wie bei dem vorliegenden Verfahren nicht anwenden zu können geglaubt hatte. Unter den vorliegenden Bedingungen entsteht aber ganz reines Flavopurpurin in sehr guter Ausbeute.

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Thymols und seiner Derivate. (Nr. 194 810. Kl. 12o. Vom 28./6. 1905 ab. K r e w e l & C o., G. m. b. H. in Köln.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Thymols und seiner Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß man Embelia- oder Albizziaarten, gegebenenfalls nach vorhergehender Entfettung, mit Alkohol, dem Alkali zugesetzt sein kann, extrahiert und das in Lösung gegangene Produkt mit Thymol oder Derivaten davon, wie Bithymol, Thymolsalicylsäureester u. a. in Gegenwart eines Kondensationsmittels erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Drogen vor der Extraktion mit Alkohol zunächst mit Wasserdampf behandelt oder etwa vorhandene Gerbstoffe unlöslich macht.

3. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle eines ungereinigten Extraktes die reine Embeliasäure mit Thymol oder dessen Derivaten in Gegenwart eines Kondensationsmittels und eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt. —

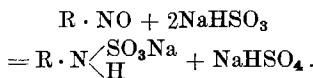
Die bisher als Wurzmittel empfohlenen Drogen wirkten nicht sicher und hatten zudem leicht schädliche Nebenwirkungen. Beide Nachteile sind bei dem Produkt des vorliegenden Verfahrens nicht vorhanden.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon. (Nr. 193632 Kl. 12p. Vom 14./2. 1907 ab. E m i l S c h e i t l i n in Altstetten b. Zürich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon Natriumbisulfatlösung in der Wärme einwirken läßt und das so erhältliche Natriumsalz des 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolons durch Mineralsäuren zerlegt. —

Die Reaktion verläuft nach dem Schema



Die Bildung von Sulfaminoverbindungen aus Nitrosokörpern mittels Natriumbisulfat war bisher nicht bekannt, vielmehr entstanden aus Nitrosophenol p-Aminophenolmono- und -disulfosäuren

(Pat. 71 368). Aus der Bildung von Sulfaminoverbindungen aus Nitrosokörpern mittels Natriumbisulfat (Pat. 147 552 und 151 134) ließen Schlüsse auf die Nitrosogruppe sich nicht ziehen, am allerwenigsten auf das Nitrosopyrazolon, das mit Reduktionsmitteln sonst keineswegs glatt reagiert. Das Produkt und seine Salze sollen als photographische und pharmazeutische Präparate, sowie als Ausgangsmaterial für andere Pyrazolonderivate dienen.

Verfahren zur Darstellung von Isatin und seinen im Benzolkern monomethylierten Derivaten. (Nr. 193 633. Kl. 12p. Vom 21./2. 1907 ab. Dr.

R u d o l p h B a u e r in München.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isatin und seinen im Benzolkern monomethylierten Derivaten, darin bestehend, daß man Diphenyloxalimidchlorid bzw. o-, m- oder p-Ditolyloxalimidchlorid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und das betreffende Isatin entweder durch Eingießen der Schwefelsäurelösung in Wasser unmittelbar ausfällt oder nach Entfernen der Schwefelsäure mit Ätzbaryt oder Ätzkalk die Lösung eindunstet und dann mit Salzsäure das Isatin ausfällt. —

Das Verfahren ist eine weitere Ausbildung der Versuche, Derivate der Thioxaminsäure in Isatin überzuführen, die indessen nur teilweise zum Erfolg geführt hatten. Die als Ausgangsmaterial dienenden Imidchloride $RN \equiv CCl \equiv CCl \equiv NR$ werden aus Diphenyl- oder Ditolyloxamid mittels Phosphor-pentachlorid erhalten.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen. (Nr. 195 352. Kl. 12p. Vom 19./4. 1904 ab. Dr. Leon L i l i e n f e l d in Wien.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen aus solchen organischen Verbindungen, welche die Gruppe $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO$ (worin R Phenyl und dessen Homologe bedeutet) ein oder mehrere mal im Molekül enthalten, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen mit Gemischen von Alkalihydroxyden und Magnesium, ev. unter Zusatz von Erdalkalioxyden, verschmilzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die Kondensationen bei Gegenwart von über oder durch die Reaktionsgemische geleiteten sauerstofffreien Gasen insbesondere Ammoniakgas, oder im luftleeren bzw. luftverdünnten Raum vollzieht. —

Die Ausbeute des Verfahrens ist sehr viel größer als bei der Anwendung von Alkalihydroxyd allein oder im Gemisch mit Oxyden der alkalischen Erden.

Kn.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Kanada. Der Gesamtwert der kanadischen Mineralienproduktion i. J. 1907 wird in einem vorläufigen Bericht des Geological Survey of Canada, der teilweise auf Schätzungen beruht,

auf 86 183 477 Doll. (1906: 79 057 318 Doll., 1905: 69 525 170 Doll., 1904: 60 073 897 Doll.) angegeben. Von der letztjährigen Produktion entfallen auf die Metalle 42 434 087 Doll. An der Spitze steht Kupfer mit 57 381 746 Pfd. i. W. v. 11 478 644 Doll. Darauf folgt Nickel mit 21 189 793 Pfd. i. W. v. 9 535 407 Doll., darauf