

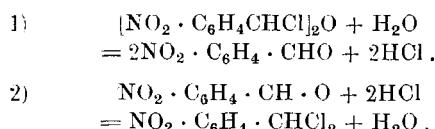
## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Tübinger Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 18./6. 1909.

Vorsitzender: C. Bülow.

A. Kliegl: „Über die Bildung von Aldehydchloriden aus Aldehyden und Chlorwasserstoff“.  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-3,3'-dinitrobenzyläther geht beim Erwärmen mit phosphorsäurehaltigem Phosphoroxychlorid in ein Gemenge von m-Nitrobenzalchlorid und m-Nitrobenzaldehyd über. Die Reaktion könnte in folgender Weise gedeutet werden:

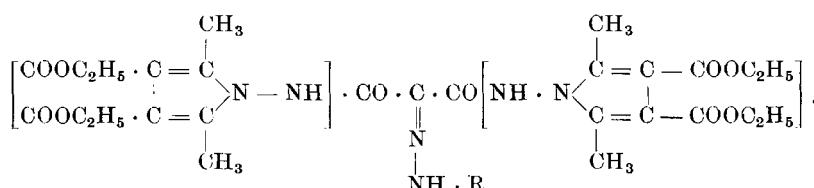


Tatsächlich liefert die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf m-Nitrobenzaldehyd, der in phosphorsäurehaltigen Phosphoroxychlorid gelöst ist, in guter Ausbeute m-Nitrobenzalchlorid, während die Reaktion bei Abwesenheit von Phosphorsäure völlig ausbleibt. Weitere Versuche machen es wahrscheinlich, daß Phosphorsäure auf Phosphoroxychlorid unter Bildung von Phosphorpanoxyd einwirkt, welch letzteres die Reaktion zwischen Aldehyd und Chlorwasserstoff ermöglicht:

E. Wedekind und S. J. Lewis: „Das Atomvolumen des Zirkoniums und eine neue Atomgewichtskurve (Verhältnis der Dichte der Elemente zur Dichte der Oxyde). Die bisherigen Bestimmungen der Dichte des Zirkonmetalls sind unzuverlässig, da dieselben mit kohle- oder carbidhaltigem Material ausgeführt worden sind. Das spez. Gewicht konnte jetzt mit 96—97%igem Metall

ermittelt werden und ergab sich im Durchschnitt zu 6,4, also um mehr als zwei Einheiten höher als die Zahlen von Troost und Moisan. Das Atomvolumen des Zirkoniums mit 14,4 fügt sich dem periodischen System viel besser ein als die frühere Zahl. Eine Neudarstellung der Atomvolum-Atomgewichtskurve mit den neuesten Daten über Atomgewicht und spez. Gewicht der Elemente gab Veranlassung, eine neue Kurve zu zeichnen, welche die Beziehung des Atomgewichts zu dem Verhältnis der Dichte der Elemente zur Dichte der Oxyde wiedergibt; diese Kurve zeigt verschiedene Vorzüge gegenüber der bekannten Atomvolumskurve. Das spez. Gewicht des sogen. amorphen Zirkoniums (aus Zirkonkaliumpfluorid und Natrium), dessen Natur zurzeit einer eingehenden Untersuchung unterzogen wird, ist bedeutend geringer als das des kompakten Metalles. Endlich wurde über die Stellung des Zirkoniums in der Spannungsreihe berichtet; das frisch polierte Metall ist etwas edler als Silber, verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich, wie das von von Bolton untersuchte Tantal. Das kompakte Zirkonium ist ein relativ guter Leiter des elektrischen Stroms, das amorphe isoliert, kann aber durch Erhitzen im Hochvakuum auf hohe Temperaturen in eine leitende Modifikation umgewandelt werden, welche in Form von gepreßten Zylindern zur Untersuchung kam. Letztere verbrennen beim Stromdurchgang unter blendender Lichterscheinung.

C. Bülow berichtet über seine mit Schäffer ausgeführten Versuche, die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Malonyl-bis-[1,n-amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester] betreffend. Dabei entstehen glatt Mesoxalyl-bis[1,n-amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester]-arylyhydrzone der allgemeinen Formel



Zu denselben Präparaten gelangt man, wenn man Malonyl-bis-[1,n-Amido,2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester] in essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium behandelt. Es entsteht eine Isonitrosoverbindung, die man durch Zusammenschmelzen mit Phenylhydrazin quantitativ in Malonyl-bis[n-1-Amido-2,3-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester]-phenylhydrazon — unter Abspaltung von Hydroxylamin — überführen kann.

Das „Oxim“ ist Ausgangsmaterial für eine Reihe anderer Reaktionen. [K. 1110.]

### Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

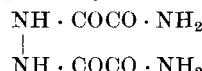
Sitzung vom 18./6. 1909.

Vorsitzender C. Glaser.

E. Ebler: Über pseudoradioaktive Substanzen. Das Autorreferat des Vorsitzenden erscheint demnächst als Aufsatz in dieser Zeitschrift. K. Hochschwender: Über Hydrazide und Azide der Oxalsäure.

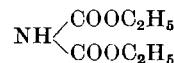
Beim Diazotieren von Oxaminsäurehydrazid

$\text{NH}_2 \cdot \text{COCO} \cdot \text{NHNH}_2$  entsteht das krystallinische, explosive Oxaminsäureazid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{COCO} \cdot \text{N}_3$ , welches mit Alkohol und Anilinbasen in bekannter Weise umgelagert wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich mit Natriumnitrit das saure Eigenschaft zeigende Hydrazidoxamid



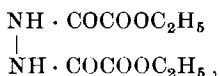
als Hauptprodukt.

Hydrazinhydrat und Oxalester liefert nach Stollé bei niedriger Temperatur den krystallinischen Hydrazinoxalester  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCOOC}_2\text{H}_5$ . Mit Natriumnitrit und dem Chlorhydrat des letzteren entsteht in der Kälte der Azidoxalester  $\text{N}_3 \cdot \text{COCOOC}_2\text{H}_5$  als explosives Öl, das beim Kochen mit Alkohol zu Imidodicarbonsäureester

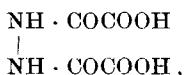


umgesetzt wird. Durch Einwirkung von Natrium-

nitrit auf Hydrazinoxalester bei gewöhnlicher Temperatur, oder beim Schütteln mit Quecksilberoxyd oder durch Erhitzen mit Oxalester erhält man den sauer reagierenden, krystallinischen Hydrazidoxalester

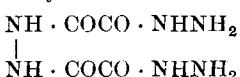


dessen entsprechende Säure, die Hydrazidioxalsäure

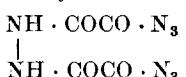


3 Moleküle Krystallwasser bindet und sich wie eine dreibasische Säure verhält.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Hydrazidoxalester wird das gut krystallisierende Dihydrazid der Hydrazidioxalsäure



gewonnen. Mit salpetriger Säure liefert dasselbe das krystallinische Hydrazidioxalazid

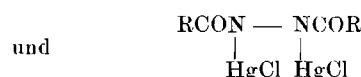
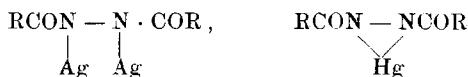


aus wel hem beim Kochen mit Alkohol ein Diallophansäureester

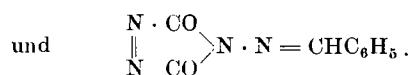
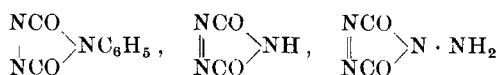


entsteht.

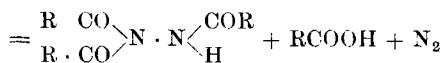
R. Stollé: Über Darstellung und Reaktionen der Azoacetylverbindungen. Azoacetylverbindungen, auch die gegen Wasser empfindlichen, lassen sich durch Einwirkung von Jod oder Brom auf die in trockenem Äther aufgeschüttelten Metallverbindungen der sekundären Säurehydrazide



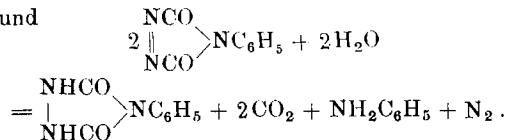
gewinnen. Bei Anwendung der Quecksilberverbindungen läßt sich das mit der Azoverbindung  $\text{RCON} = \text{NCOR}$  in Lösung gehende Halogenquecksilber durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfernen. Das gleiche Verfahren dient zur Darstellung cyclischer Azoverbindungen wie



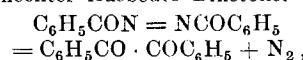
Wasser spaltet die Azoverbindungen im Sinne der Gleichungen



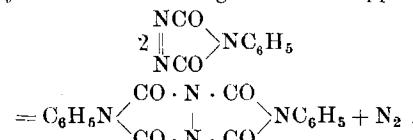
und



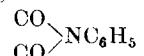
Wenn im ersten Falle Anlagerung der durch Spaltung eines Moleküls entstehenden Reste  $\text{RCO}$  und  $\text{H}$  angenommen wurde, so gelang es nun auch, Benzaldehyd unmittelbar an Azodibenzoyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON} = \text{NCOC}_6\text{H}_5$  und die aus sek. Diäthyl-essigsäurehydrazid zu erhaltende Azoverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCON} = \text{NCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zu den entsprechenden Triacyldihydringen anzulagern. Die nicht ringförmigen Azoacetylverbindungen liefern beim Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff nur in schlechter Ausbeute Diketone:



die cyclischen Verbindungen liefern Doppelringe



auch nicht in ganz glatter Reaktion, denn in vorvorstehendem Falle konnte, herrührend von dem Zerfall des Restes



auch Phenylisocyanat durch den Geruch nachgewiesen werden.

Durch Reduktionsmittel werden die Azoacetylverbindungen in die entsprechenden sek. Säurehydrazide zurückverwandelt; bei Anwendung von Jodwasserstoff (angesäuerte Jodkalilösung) läßt sich durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods die Menge der vorhandenen Azoverbindung feststellen.



#### Deutsche Sektion des internationalen Vereins der Lederindustriechemiker.

Die deutsche Sektion hielt am 13./14. in Frankfurt a. M. in den Räumen des Technischen Vereins eine Sitzung ab. Nach der Begrüßung durch den Vorsitzenden Dr. Becker und nach einer allgemeinen Aussprache über den Stand der Gerbmaterialeanalyse wurde mit der Erstattung des Jahresberichts und Kassenberichts, mit der Entlastung des Vorstandes und mit den Vorstandswahlen, bei denen die bisherigen Mitglieder wiedergewählt wurden, zunächst der allgemeine Teil erledigt, woran sich der wissenschaftliche Teil anschloß. Dr. Paesler berichtet über die gedruckt vorliegenden Ergebnisse der „Arbeiten der Gerbmaterialeanalysekommision“, wobei er die Zeuthensche Methode, die eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung der offiziellen Schüttelmethode ist, einer besonderen Beachtung würdig und sie zur weiteren Prüfung empfiehlt. Nach einer längeren Aussprache hierüber wird einstimmig beschlossen, daß die Sektion bei der internationalen Analysenkommision den Antrag auf eingehende Prüfung der Zeuthenschen Methode stellt, und daß den Mitgliedern der Sektion empfohlen wird,

bis zu der im September stattfindenden Sektionsitzung diese Methode gründlich zu prüfen. Einer Anregung des Dr. Voiges folgend, wird beschlossen, der Analysenkommission zu empfehlen, daß sie auch die Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten in ihr Arbeitsgebiet aufnimmt.

Dr. Philip teilt zu dem Punkt: „*Kurze Notiz über Gerbstoffreaktionen*“, mit, daß er die von Einnei zur Unterscheidung von Eichenholz- und Kastanienholzextrakt empfohlene Schwefelammoniumreaktion auf andere Extrakte angewandt habe; hierbei wurden charakteristische Unterschiede festgestellt, so daß man mit Hilfe dieser Reaktion verschiedene Extrakte voneinander und Zusätze von gewissen Extrakten zu anderen nachweisen kann. Ausführliche Mitteilungen hierüber sollen in einer besonderen Arbeit veröffentlicht werden. Auf eine Anfrage teilt der Berichterstatter mit, daß die Unterscheidung und der Nachweis auch bei sulfatierten Extrakten möglich sei.

Dr. Paebler berichtet über die „*Einwirkung der freien Fettsäuren, besonders der Ölsäure auf verschiedene Metalle*.“ Veranlassung zu Versuchen hierüber hat die Tatsache gegeben, daß Ösen aus Messing und aus Zink, die in Schuhwerk befestigt sind, von dem im Leder befindlichen Fett und von den in diesem gebildeten freien Fettsäuren derart angegriffen werden, daß das Metall an den Berührungsstellen mit dem fetthaltigen Leder in das fettsaure Salz übergeführt wird, und der verbleibende Teil der Ösen von selbst aus dem Leder herausfällt. Es wurde durch Versuche festgestellt, daß bei längerer Einwirkung von freier Ölsäure unter ganz gleichen Versuchsbedingungen Aluminium überhaupt nicht, Eisen sehr wenig, Kupfer, Zinn und Messing wenig, Zink aber sehr stark angegriffen wird. Es empfiehlt sich, diese Tatsachen bei der Verwendung von Metallteilen bei Gegenständen aus gefettetem Leder, z. B. bei Schuhwerk, bei Kesseln zum Fetschmelzen u. a. m. zu berücksichtigen. Dr. F. a h r i o n empfiehlt, diese Versuche auch auf das Verhalten der freien Tranfettsäuren gegenüber verschiedenen Metallen auszudehnen.

„*Über die Veränderung des Fettgehalts von Leder*“ berichtet ebenfalls Dr. Paebler. Versuche hierüber sind durch die an den Berichterstatter gestellte Frage, ob der Fettgehalt des Leders während einer längeren Lagerung eine Veränderung erfahre, veranlaßt worden. Hierbei zeigte sich, daß bei Lagerung bei mittlerer Zimmertemperatur der Fettgehalt schneller abnimmt als bei kühler Lagerung, und die Abnahme nach zwei Jahren mit etwa 23% (auf den ursprünglichen Fettgehalt berechnet) ihr Maximum erreicht, während bei kühler Lagerung der Fettgehalt immer weiter abnimmt, und die Abnahme nach 6 Jahren mit etwa 50% ihren Höhepunkt erreicht. Diese letztere Tatsache ist auffällig und vorläufig nicht recht erklärl. Die Untersuchungen sollen weiter fortgesetzt werden, damit die Ursachen, über die der Berichterstatter seine vorläufigen Ansichten entwickelt, aufgeklärt werden. Dr. Becker führt an, daß Bechhold festgestellt habe, daß die Fette in hauswirtschaftlichen Abfällen durch Enzyme vollständig aufgespalten und dadurch zum Verschwinden gebracht werden; diese Ursache liege möglicherweise auch hier vor; die Enzymerzeuger gediehen

vielleicht besser bei Lichtabschluß, wodurch die Tatsache, daß in den kellerartigen, also dunklen Räumen eine stärkere Verminderung des Fettgehalts stattfinde, erklärt werden könne. Dr. F a h r i o n ist der Ansicht, daß die zahlenmäßige Verminderung des Fettgehalts wohl in erster Linie auf eine Oxydation der Fette und auf ihre Bindung durch das Leder zurückzuführen sei. Der Berichterstatter teilt mit, daß durch die bisherigen Untersuchungen die anfangs erwähnte Frage nur allgemein beantwortet werden sollte, und daß nunmehr erst die eigentliche Arbeit beginne, bei der man die Art der Fette, die Temperatur, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft u. a. m. berücksichtigen werde. [K. 1101.]

Zur 50. Hauptversammlung des **Vereins deutscher Ingenieure** hat der Bezirksverein Rheingau eine reich illustrierte Festschrift herausgegeben.

Am 27. und 28./8. hält der **Verband deutscher Architekten- und Ingenieurvereine** seine 38. Abgeordnetenversammlung in Darmstadt ab.

Die 34. Jahresversammlung des **Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege** findet vom 8.—11./9. in Zürich statt.

Der Kongreß der **Association française pour l'avancement des sciences** wird in diesem Jahre vom 2.—7./8. in Lille stattfinden; J. B. Senderey-Toulouse ist Präsident der chemischen Abteilung.

## Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 5./7. 1909.

- 10b. F. 21 663. **Preßsteine** aus für sich nicht brikkierbaren Brennstoffen oder Brennstoffgemischen, insbesondere aus magerer Stein- oder Braunkohle; Zus. z. Pat. 187 833. Allgemeine Brikkierungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 20./4. 1906.
- 12h. C. 17 100. **Stickoxyde** oder andere chemische Verbindungen durch elektrischen Lichtbogen. Dynamit-Äktien-Gesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg. 4./9. 1908.
- 12i. R. 26 984. Reingewinnung von **Stickstoff** und Kohlensäure aus Verbrennungsgasen. L. Gerstenberger, Würzburg. 9./9. 1908.
- 12o. K. 36 152.  $\alpha$ -Monohalogensubstitutionsprodukte hydroaromatischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester. A. Kötz, Göttingen. 15./11. 1907.
- 12o. K. 36 154. Di- bzw. tetrahydrierte **Ketone** oder  $\beta$ -Ketonsäureester oder deren Säuren. A. Kötz, Göttingen. 15./11. 1907.
- 12p. H. 44 083. **Chinaldin**. G. Heller, Leipzig. 8./7. 1908.
- 12q. C. 16 958. **Tribrombrenzcatechin**. [Heyden]. 18./7. 1908.
- 12r. C. 17 373. Entwässerung und teilweise Destillation von **Teer**; Zus. z. Anm. C. 16 771. Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., A.-G., Mannheim. 31./8. 1908.
- 18c. W. 30 402. **Glühofen** mit gegen die Außenluft durch einen Wasserverschluß abgesperrtem Glühraum. Wuppermann & Co., Stanz- und Emaillier-Werke, Haselmühle. 26./8. 1908.
- 21b. Sch. 32 366. **Galvanisches Zweiflüssigkeitselement** mit Kohlendiaphragma; Zus. z. Anm. Nr. 9578. W. Schleenbäcker, Berlin. 17./3. 1909.