

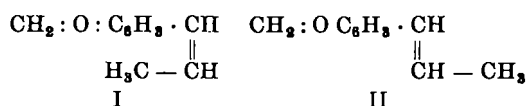
der hämmerbares Glas gemacht haben soll, ist leider vergessen und nicht mehr aufgefunden worden. Aber auch ohne das wird das Quarzglas und das Quarzgut dem Chemiker und Techniker ein wertvolles neues Arbeitsmittel werden, dessen Verwendungsmöglichkeit in bestimmte Bahnen zu leiten die dankbare Aufgabe des Chemikers in Wissenschaft und Praxis sein wird.

## Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1909.

Von W. GÖSSLING-Leipzig.

(Fortsetzung von Seite 1856.)

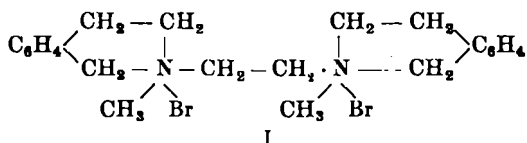
Über das d-Propylendiamin und über einige Derivate der optisch aktiven Propylendiamine machen L. Tschugajew und W. Sokoloff<sup>22)</sup> einige Mitteilungen. Aus dem durch Abscheidung der l-Base an d-Base reicherem Material läßt sich das d-Propylendiamin-l-bitartrat rein erhalten. — Die Umlagerung des Safrols in das Isosafrol mittels alkoholischen Kalis gibt die Möglichkeit für die Bildung zweier geometrischer Stereoisomeren. So kann aus dem Safrol sowohl ein cis-Isosafrol (I)



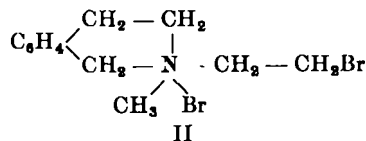
als auch eintrans-Isosafrol (II) entstehen. Mit dieser Frage haben sich P. Hoering und F. Baum<sup>23)</sup> befaßt, und es gelang ihnen, die Isolierung der beiden stereoisomeren Isosafrole aus dem gewöhnlichen Handelsafrol.

### Stereochemie des Stickstoffs.<sup>24)</sup>

Ein Modell zur Demonstration des Bildungsmechanismus der Spiegelbilder und der Isomerieverhältnisse der quaternären asymmetrischen Ammoniumbasen rührt von E. Wedekind<sup>24)</sup> her. Über quaternäre Aminammoniumsalze, sowie über das Verhältnis ungesättigter Gruppen in quaternären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfamiden liefern E. Wedekind und W. Mayer<sup>25)</sup> neue Beiträge. Über eine einseitige Addition einer Tertiärbasis an ein Dihalogenuid berichtet E. Wedekind<sup>26)</sup>. Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf das N-Methyltetrahydroisochinolin (Isokairolin) entsteht statt des erwarteten Dibromids (I)



das Monobromid des Bromäthylisokairoliniums (II), und es gelingt auch nicht durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Isokairolins das Salz (II) in das



gewünschte Dibromid I überzuführen. Somit liegen anscheinend sterische Hinderungen vor bei den Versuchen zur Darstellung von quaternären Äthylenammoniumsalzen auf dem Wege Äthylenbromid + 2 Mol. Tertiärbasis. —

Einen neuen Fall von Stickstoffisomerie haben A. L. adenburg und W. Sobocki<sup>27)</sup> bei dem r-Benzyl- $\alpha$ -Pipicolin konstatiert, welches ein ähnliches Verhalten aufweist wie das Coniin und das Stilbazolin. Die aktiven d-Benzylpipercoline weisen je nach der Darstellung ein verschiedenes Drehungsvermögen auf. — E. Wedekind und F. Ney<sup>28)</sup> ist es gelungen, einen neuen Fall von Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem, asymmetrischem Kohlenstoff aufzufinden, nämlich bei den aus N-Propyltetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-l-menthylester gewonnenen Salzen. —

### Isomeric.

Die isomeren Zimtsäuren hat E. Biilmann<sup>29)</sup> einer genaueren Untersuchung unterzogen. Außer der Allozimtsäure existieren tatsächlich noch die beiden Isosäuren. Die drei Substanzen sind jedoch in chemischer Hinsicht gar nicht isomer, sondern identisch. Jede der drei Säuren kann in Sekunden quantitativ in jede der anderen verwandelt werden, und zwar durch Schmelzen und Impfen der gekühlten Schmelze mit der erwünschten Gattung. Nach Ansicht von Biilmann liegt einfache Trimorphie vor. C. Liebermann<sup>30)</sup> bestätigt in einem „Zur Frage nach der Allo- und den Isozimtsäuren“ überschriebenen Artikel im wesentlichen die Beobachtungen Biilmanns und gibt genaue Vorschriften zur Umwandlung der einzelnen Säuren. Eingehend mit diesen Fragen hat sich dann E. Erlennmeyer<sup>31)</sup> befaßt, der zunächst über die Trennung der synthetischen Zimtsäure in ihre isomeren Komponenten und ihre Wiedervereinigung zur synthetischen Zimtsäure berichtet. Er hat dann ferner noch die verschiedenen Darstellungsmethoden und die verschiedenen Ausgangsmaterialien zur Gewinnung der Zimtsäuren nochmals eingehend untersucht<sup>32)</sup>. Aus dem umfangreichen Untersuchungsmaterial ergibt sich, daß die synthetische Zimtsäure von der Storaxzimtsäure verschieden ist. Sie stellt ein Gemisch von Storaxzimtsäure und einer bisher unbekannt gebliebenen organischen Säure vor. Diese Begleitsäure ist in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von der Storaxsäure und der synthetischen Zimtsäure. Für diese Säure wurde der Name Heterozimtsäure gewählt. —

Die bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit primären aromatischen Aminen entstehenden „Anile“ sollten zufolge der Theorie von A.

<sup>22)</sup> Berl. Berichte **42**, 55 (1909).

<sup>23)</sup> Berl. Berichte **42**, 3076 (1909).

<sup>24)</sup> Berl. Berichte **42**, 2142 (1909).

<sup>25)</sup> Berl. Berichte **42**, 303, 3939 (1909).

<sup>26)</sup> Berl. Berichte **42**, 300 (1909).

<sup>27)</sup> Berl. Berichte **42**, 3152 (1909).

<sup>28)</sup> Berl. Berichte **42**, 2138 (1909).

<sup>29)</sup> Berl. Berichte **42**, 502 (1909).

<sup>30)</sup> Berl. Berichte **42**, 1027 (1909).

<sup>31)</sup> Berl. Berichte **42**, 502 (1909).

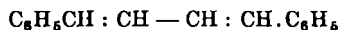
<sup>32)</sup> Berl. Berichte **42**, 2649, 2655 (1909).

Hantzsch und Werner in zwei isomeren Formen existieren; ohne daß es gelungen wäre, solche Fälle von Isomeren festzustellen. W. Manchot und R. Furlong<sup>33)</sup> haben nun beobachtet, daß das Anil aus Salicylaldehyd und p-Amidobenzoesäureäthylester in zwei ganz verschiedenen Formen existiert, einer gelben und einer roten. Es liegt eine chemische Isomerie vor, denn die beiden Modifikationen sind chemisch verschieden. Der entsprechende Methyl ester, sowie die zugehörige Säure<sup>34)</sup> zeigen diese Isomerie nur noch in beschränktem Maße. Es genügt die geringste Veränderung des Moleküls, um die Isomerie fast ganz zu verwischen. A. E. Tschitschiba bin<sup>35)</sup> hat die Frage nach der Existenz des zweiten isomeren Triphenylmethylmagnesiumchlorids nochmals erörtert. Seine Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, daß es keine Tatsachen gibt, welche die Annahme notwendig machen, daß ein zweites isomeres Triphenylmethylmagnesiumchlorid existiert.

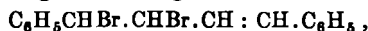
Über das Verhalten der N-Alkylaldoxime gegen Jod, sowie über den Zustand des Jods in Lösungen berichtet E. Beckmann<sup>36)</sup>. Aus N-Alkylaldoximen entstehen durch Einwirkung von Jod in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln zunächst einfache Jodadditionsprodukte, sodann Abscheidungen von Hydroperjodiden, die zuletzt auf 2 Mol. des Stickstoffäthers 1 Mol. HJ und 1 Mol. J<sub>2</sub> enthalten, seltener 1 Mol. HJ und 2 Mol. J<sub>2</sub>. — Während bisher die aus Aldehyden und freiem Hydroxylamin erhaltenen Aldoxime erst durch nachträgliche Umlagerung mit Salzsäure in die isomeren β-Modifikationen übergeführt wurden, gelingt es nunmehr, in einer Operation aus Aldehyden diese Isomeren zu erhalten, und zwar durch Behandlung der Aldehyde mit Hydroxylaminchlorhydrat unter den geeigneten Bedingungen. Es scheiden sich dann sofort die β-Aldoximchlorhydrate ab<sup>37)</sup>. — G. Schroeter<sup>38)</sup> versucht nachzuweisen, daß die Hofmann-Curtiussohe, die Beckmannsche und die Benzilsäure-Umlagerung in ihrem Wesen ähnliche Vorgänge sind, indem die intramolekularen Atomwanderungen herbeigeführt werden durch das intermediäre Auftreten monovalenter Stickstoffatome oder divalenter Kohlenstoffatome. — An zwei Aminobasen, die sich von dem α-α'-γ-Trimethyl-α-ketotetrahydropyridin ableiten, konnte G. Piccinini<sup>39)</sup> die Beweglichkeit der Aminogruppen demonstrieren, da diese Verbindungen schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in β-Oxyverbindungen umgewandelt werden. Die Ursache jener Schwächung sucht Vf. in der Art der Verkettung des Kohlenstoffs mit dem Kohlenstoff oder anderen mehrwertigen negativen Elementen.

Über den Verlauf der Bromaddition an konjugierte Äthylenbindungen macht F. Strauß<sup>40)</sup>

einige Mitteilungen. Vf. versuchte, durch Spaltung des Ozonides des Dibromides des symmetrischen Diphenylbutadiens

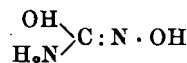


die Stellung der Bromatome festzustellen. Die Addition erfolgt in Stellung 1 : 2

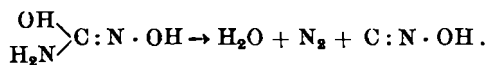


wie sich aus den Spaltungsstücken ergibt, ganz entgegen der Theorie von J. Thiele, nach der die Addition in 1 : 4-Stellung verlaufen müßte. Analog verhält sich das Monophenylbutadien.

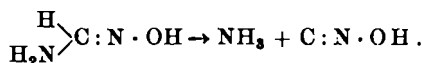
Zur Chemie der Knallsäure haben H. Wieland und H. Heß einige Abhandlungen geliefert. Zunächst gibt H. Wieland<sup>41)</sup> zur Gewinnung der Knallsäure zwei neue Wege an. Macht man aus den Salzen der Amidomethylnitrosäure



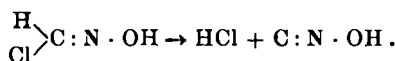
die Säure frei, so zerfällt sie sofort nach der Gleichung:



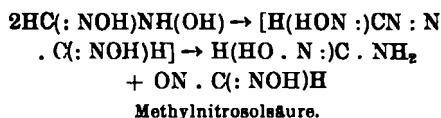
Der zweite Weg liegt im Zerfall des Formamidoxims (Isuretins) in Knallsäure und Ammoniak:



Dieser zweite Weg zur Knallsäure ist bemerkenswert, da er gewissermaßen das elektrochemische Gegenstück zu der von Nef entdeckten Knallsäurebildung aus Formylchloridoxim darstellt.



Die weiteren Untersuchungen von H. Wieland und H. Heß<sup>42)</sup> über die Polymerisation der Knallsäure haben nun mit Bestimmtheit ergeben, daß die Knallsäure nicht nur in Lösung, sondern auch als Gas bei niedriger Temperatur (ca. —5°) in freiem Zustande existiert. Unter Erwärmung verwandelt sie sich fast vollständig in die kristallinische und beständige Metafulminursäure von Schoölvien<sup>43)</sup>, die demnach als das eigentliche Produkt der Knallsäure angesehen werden muß. Diese Metafulminursäure geht mit äußerster Leichtigkeit in die Nefsche Cyanisonitrosoacethydroxamsäure  $\text{N} \cdot \text{C} - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{OH}$  über. — Die Synthese der Methylnitrosolsäure gelang H. Wieland und H. Heß<sup>44)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Kalium auf eine Lösung von Formoxamidoxim. Die Verbindung wird in Gestalt ihres prächtigen blauvioletten Kaliumsalzes erhalten nach dem Schema:



Als Spaltungsprodukt des Dimethylnitrosohydr-

<sup>33)</sup> Berl. Berichte 42, 3030 (1909).

<sup>34)</sup> W. Manchot und R. Furlong, Berl. Berichte 42, 4383 (1909).

<sup>35)</sup> Berl. Berichte 42, 3469 (1909).

<sup>36)</sup> Liebigs Ann. 367, 271 (1909).

<sup>37)</sup> E. Beckmann, Liebigs Ann. 265, 201 (1909).

<sup>38)</sup> Berl. Berichte 42, 3356 (1909).

<sup>39)</sup> Berl. Berichte 42, 3219 (1909).

<sup>40)</sup> Berl. Berichte 42, 2866 (1909).

<sup>41)</sup> Berl. Berichte 42, 820 (1909).

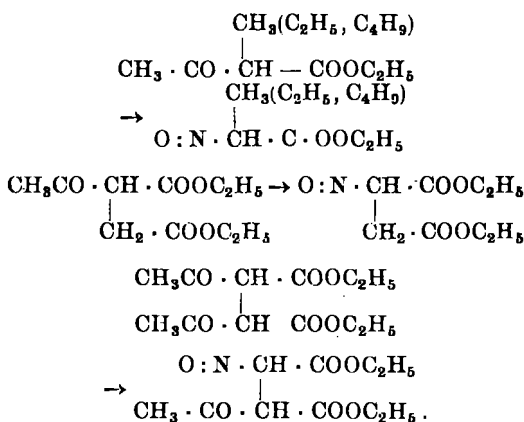
<sup>42)</sup> Berl. Berichte 42, 1346 (1909).

<sup>43)</sup> J. prakt. Chem. [2] 32, 461 (1884).

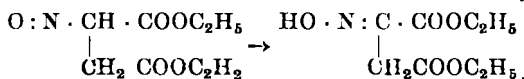
<sup>44)</sup> Berl. Berichte 42, 4175 (1909).

azins erhielt J. Thiele<sup>45)</sup> das Hydrazomethan, welches aus dem Diformylhydrazin synthetisch leichter zugänglich ist. Durch Oxydation mit Kaliumchromat geht das Hydrazomethan in das Azomethan  $\text{CH}_3 - \text{N}_2 - \text{CH}_3$  über, welches beim Erhitzen hauptsächlich in Äthan und Stickstoff zerfällt.

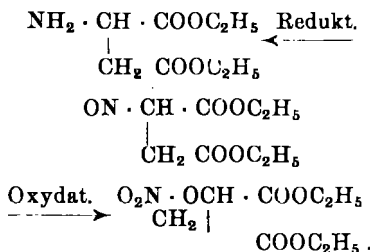
J. Schmidt und K. Widmann<sup>46)</sup> haben gefunden, daß bei der Einwirkung der nitrosen Gase auf acylsubstituierte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe glatter Ersatz des Acylrestes durch die Nitrosogruppe stattfindet, insbesondere dann, wenn der Acylrest an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet. Bei den interessanten Eigenschaften, welche die wahren Nitrosoverbindungen mit der Gruppe  $:\text{CH} \cdot \text{NO}$  in mehrfacher Beziehung aufweisen, wurden der Mono- und Diacetbernsteinsäureester, der Methyl-, Äthyl- und Butylacetessigester der Einwirkung der nitrosen Gase unterworfen, mit dem Ergebnis, daß die Acetylgruppe jedesmal durch die  $\text{N} \cdot \text{O}$  - Gruppe verdrängt wurde<sup>47)</sup>.



Die neuen Nitrosoverbindungen sind blaue bis blaugrüne Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Beim Schütteln mit Wasser tritt Entfärbung unter Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe ein.



Bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln gehen sie in die entsprechenden Amidocarbonsäureester, bei der Oxydation in die Nitrocarbonsäureester über.



Es liegt hier eine allgemeine Methode zur Gewinnung von wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäuren vor.

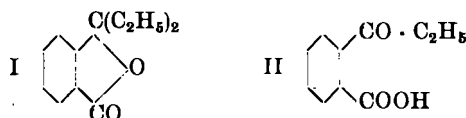
Im Anschluß an die von J. v. Braun durch-

geführte Aufspaltung cyclischer Amine durch Bromcyan<sup>48)</sup> vergleicht nun v. Braun<sup>49)</sup> diese Methode mit der im Gebiet cyclischer Derivate am meisten bisher angewandten Aufspaltungsmethode, nämlich der Hofmannschen Methode der erschöpfenden Alkylierung. In der Tetrahydrochinolinreihe ergab sich dabei, daß eine Aufspaltung nicht erzielt werden kann. In der Piperidinreihe wird das N-Methylpiperidin vollständig aufgespalten, das Propylpiperidin spurenweise, das Butylpiperidin zum größten Teil und das Äthylpiperidin gar nicht.

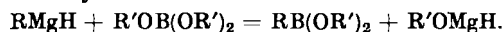
Ausgedehnte Anwendung wird immer noch von der Grignard'schen Reaktion gemacht. H. Simonis und K. Arand<sup>50)</sup> haben die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf Dicarbonsäuren verfolgt, um auf diese Weise zu Ketonen zu gelangen. Hierbei konnte die Tatsache festgestellt werden, daß das Alkylmagnesiumbromid auch bei großem Überschuß nur auf eine der beiden Carboxylgruppen einwirkt, und zwar im Sinne der Umsetzung



So liefert o-Phthalsäure neben dem Diäthylphthalid (I) die Propiophenon-o-carbonsäure (II)



Hierdurch liegt eine neue Synthese zur Gewinnung von Ketosäuren aus Dicarbonsäuren vor. Dasselbe Ziel, die Gewinnung von Ketonen mittels magnesiumorganischer Verbindungen, suchten auch J. Salkind und Frau T. Beburischwili<sup>51)</sup> zu erreichen. Über die Einwirkung Grignard'scher Verbindungen auf Acetpropionaldol (Methyl-3-butanolal-2.4) berichtet P. Abelmänn<sup>52)</sup>. Vf. stellte nach den bekannten Methoden das Methyl-3-pentadiol-2.4, Methyl-3-hexandiol-2.4 und Methyl-3-heptandiol-2.4 her, die farblose, ölige, hygroskopische Flüssigkeiten von schwachem Geruch darstellen. E. Khotinsky und M. Melamed<sup>53)</sup> haben magnesiumorganische Verbindungen der aromatischen, sowie der aliphatischen Reihe auf verschiedene Borsäureester einwirken lassen. Bei dieser Reaktion läßt sich nur ein alkoholischer Rest des Borsäureesters durch Alkyl bzw. Aryl ersetzen.



Die als Zwischenprodukt erhaltenen Alkyl resp. Arylborsäureester werden schon in der Kälte durch Wasser verseift. F. Sachs und H. Kantrowicz<sup>54)</sup> veröffentlichen ihre Ergebnisse über die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf Indigo. Trotzdem im Indigo zwei symmetrisch angeordnete Carbonylgruppen anzunehmen sind, reagiert er mit der Grignard'schen Lösung nur im Verhältnis 1 : 1.

<sup>48)</sup> Berl. Berichte **40**, 3914 (1907); **42**, 2035, 2219 (1909).

<sup>49)</sup> Berl. Berichte **42**, 2532 (1909).

<sup>50)</sup> Berl. Berichte **42**, 3721 (1909).

<sup>51)</sup> Berl. Berichte **42**, 4500 (1909).

<sup>52)</sup> Berl. Berichte **42**, 2500 (1909).

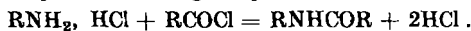
<sup>53)</sup> Berl. Berichte **42**, 3090 (1909).

<sup>54)</sup> Berl. Berichte **42**, 1565 (1909).

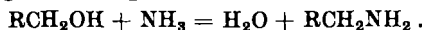


dungen katalytisch wasserabspaltend. Vf. konnte dies nun auch bei Alkoholen feststellen. So wird z. B. aus Äthylalkohol bei 240–260° leicht Wasser abgespalten unter Bildung von Äther. Auf gleiche Weise ließen sich Methyl- und Propyläther gewinnen.

Eine allgemeine Methode zum Acylieren von Aminen rührt von H. F r a n z e n <sup>76)</sup> her. Suspended man das salzsaure Salz des zu acylierenden Amins in Benzol, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid oder eines anderen Säurechlorides hinzu und erhitzt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung zum Sieden, so erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute das betreffende Benzoyl- oder sonstige Acylderivat.

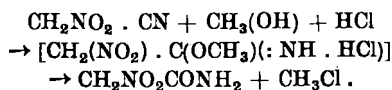


Dieser Weg zur Darstellung von Acylderivaten bietet vor den üblichen Methoden den Vorteil, daß man sofort das salzsaure Salz der Base verwenden kann. Zu demselben Thema äußert sich auch A. K a u f m a n n <sup>77)</sup>. — Leitet man die Dämpfe von Alkohol und Ammoniak bei 360° über Thorerde oder blaues Wolframoxyd<sup>78)</sup>, so erhält man nach P. S a b a t i e r und A. M a i l h e <sup>79)</sup> Äthylamin und nur geringe Mengen von Äthylen



Das primäre Amin reagiert in Gegenwart des Katalysators leicht auf den Alkohol unter Bildung eines sekundären Amins, und dieses weiter unter teilweiser Bildung von tertiären Aminen.

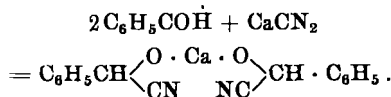
Ein neues Verfahren zur Darstellung von Nitromethan aus chloressigsaurem Natrium und Natriumnitrit von W. S t e i n k o p f und G. K i r c h h o f f <sup>80)</sup> hat den Vorzug, daß sich so gut wie gar keine Blausäure bildet, und daß die Reaktion nicht mit der Plötzlichkeit einsetzt, wie bei Benutzung des Kaliumsalzes, sondern gleichmäßig und ruhig verläuft. W. S e i n k o p f <sup>81)</sup> konnte seine früheren Mitteilungen <sup>82)</sup> über das Nitroacetonitril vervollständigen. Während ihm früher die Verseifung zum Nitroacetamid nicht gelang, die für die Konstitution der Verbindung der sicherste Beweis war, konnte dieser Prozeß nunmehr bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Zerfall des primär entstehenden Nitroacetimidomethylätherchlorhydrats durchgeführt werden.



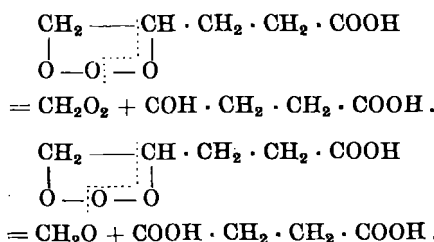
Diese Reaktion geht in ätherischer Verdünnung so glatt vor sich, daß Vf. die Bildung freien Nitroacetamides als Darstellungsmethode empfiehlt.

Eine ganz allgemeine Reaktion der Aldehyde und Ketone besteht nach H. F r a n z e n <sup>83)</sup> darin, daß diese Verbindungen beim Schütteln mit Calcium-

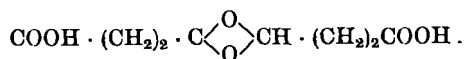
cyanid reagieren unter Bildung der Calciumverbindungen der Cyanhydrine. So liefern 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Cyancalcium die Calciumverbindung des Mandelsäurenitrils.



Derartige Verbindungen wurden mit einer großen Anzahl von Aldehyden und Ketonen hergestellt. — C. H a r r i e s und E. A l e f e l d <sup>84)</sup> sind zur Gewinnung des Halbaldehyds der Bernsteinsäure von der Allylessigsäure ausgegangen. Die Säure wurde in das Ozonid übergeführt und das letztere mit Wasser gespalten. Hierbei entstehen neben Formaldehyd bzw. Formaldehydperoxyd Ameisensäure, Bernsteinsäure und der Halbaldehyd der Bernsteinsäure, welcher Vorgang sich kurz folgendermaßen formulieren läßt:



Die Aldehydosäure besitzt, frisch destilliert, einen charakteristischen Geruch, wird aber nach einiger Zeit geruchlos und erstarrt dann zu einer weißen Krystallmasse. Die krystallinische Säure besitzt mit Ausnahme der Löslichkeit alle Eigenschaften des flüssigen Aldehydes, nur ist sie gegen den Sauerstoff der Luft beständiger. C. H a r r i e s und A. H i m m e l m a n n <sup>85)</sup> konnten denn auch feststellen, daß die ölige Säure die einfache, die feste die doppelte Molekulargröße hat. Es handelt sich also um eine Polymerie, wie sie ähnlich W o h l <sup>86)</sup> bei dem Milchsäurealdehyd beschrieben hat. Da die Depolymerisierung durch einfache Destillation erfolgt, so ist es nicht wahrscheinlich, daß die Polymerisation durch Aldolisierung hervorgerufen wird. Die Beständigkeit des dimeren Halbaldehydes gegen Oxydationsmittel deutet darauf hin, daß die beiden Carboxyle zusammengetreten sind und sich dabei gegenseitig schützen.



Eine eingehende Untersuchung des Lävulinaldehydes, die C. H a r r i e s und M. B o e g e m a n n <sup>87)</sup> gemeinsam unternommen haben, ergab, daß der Aldehyd in nicht unwesentlichen Punkten von dem Succinaldehyd abweicht. Obwohl er durch mancherlei Reaktionen ganz zweifellos als wahrer Ketoaldehyd gekennzeichnet ist, sprechen wieder andere Erscheinungen dafür, daß er nicht die ihm bisher zugewiesene normale Konstitution besitzen dürfte. Für die normale Konstitution des Pentanals als Ketoaldehyd spricht die Bildung des Di-

<sup>76)</sup> Berl. Berichte **42**, 2465 (1909).

<sup>77)</sup> Berl. Berichte **42**, 3480 (1909).

<sup>78)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **147**, 106 (1908).

<sup>79)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **148**, 898 (1909).

<sup>80)</sup> Berl. Berichte **42**, 3438 (1909).

<sup>81)</sup> Berl. Berichte **42**, 617 (1909).

<sup>82)</sup> Berl. Berichte **37**, 4623 (1904); **40**, 1633 (1907); **41**, 1044 (1908).

<sup>83)</sup> Berl. Berichte **42**, 3293 (1909).

<sup>84)</sup> Berl. Berichte **42**, 159 (1909).

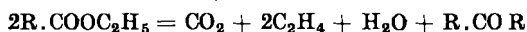
<sup>85)</sup> Berl. Berichte **42**, 166 (1909).

<sup>86)</sup> Berl. Berichte **41**, 3608 (1908).

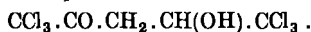
<sup>87)</sup> Berl. Berichte **42**, 439 (1909).

oxims und des Disemicarbazons. Ein anormales Verhalten zeigt der Lävulindehyd, daß er nicht, wie der Succinaldehyd polymerisiert, und daß er nicht die Reaktion von Angeli gibt. Besonders merkwürdig ist sein Verhalten bei der Reduktion. Vff. glauben jedoch, daß das in mancher Beziehung abweichende Verhalten nur in sterischen Verhältnissen begründet ist. — Zur Gewinnung von Acrolein verwendet F. Bergh<sup>88)</sup> an Stelle von Kaliumbisulfat konz. Phosphorsäure. Diese verursacht beim Erhitzen mit Glycerin die Bildung so erheblicher Mengen Acrolein, daß man hierauf eine Methode zu dessen Herstellung gründen kann. Das Glycerin braucht nicht entwässert zu werden, und die Glycerin-Phosphorsäuremischung kann unmittelbar der Destillation unterworfen werden.

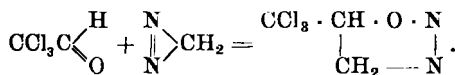
Über die Darstellung der Ketone mittels Katalyse liefert J. B. Senders<sup>89)</sup> neue Vorschriften. Essigsäure liefert in Gegenwart von Tonerde bei 350° Aceton. Als Zwischenprodukt entsteht Essigsäureanhydrid, welches dann bei 300–380° in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Bei Verwendung von Äthylester an Stelle der freien Säuren wird die Ausbeute besser;



F. Schlotterbeck<sup>90)</sup> hat seine Untersuchungen über die Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan fortgesetzt und die Reaktion auf eine Reihe negativ substituierter Aldehyde ausgedehnt und sie als eine gute Darstellungsmethode speziell für solche chlorierte Ketone kennen gelernt, welche auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugänglich sind. So verwandelt Diazomethan Chloral in  $\alpha$ -Trichloraceton  $CCl_3 = CO.CH_3$ . Durch eine Variation der Versuchsbedingungen entsteht aus diesem Körper das Trichlorloralaceton,

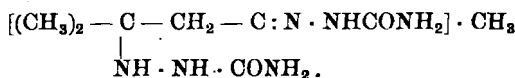


Diese Bildung des Trichlorloralacetons birgt in sich den Beweis für die Richtigkeit der früher von Schlotterbeck geäußerten Hypothese, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde sich intermediär hydrierte Furodiazole bilden.



Das sog. Pseudodichloraceton, ein angebliches Isomeres des symmetrischen Dichloracetons existiert nach Th. Posner und K. Rohde<sup>91)</sup> nicht. Sowohl durch Oxydation von  $\alpha$ -Dichloraceton, als auch durch Chlorierung von Aceton entsteht dasselbe symmetrische Dichloraceton, welches zweifellos ein echtes Keton ist. S. Gabriel<sup>92)</sup> hat sich bemüht, das Chlor in dem leicht zugänglichen Phthalylglycylchlorid  $C_8H_4O_2N.CH_2COCl$  und seiner Homologen durch Alkyl zu ersetzen, um durch Hydrolyse dieser Verbindungen zu rein aliphatischen Aminoketonen zu gelangen. Phthalylglycylmalonester liefert bei der Verseifung unter Abspaltung von Kohlensäure Phthalylglycyllessigsäure und dar-

aus entsteht weiterhin Phthalylimidoaceton  $C_8H_4O_2N.CH_2.CO.CH_3$ , welches bekanntlich zu Aminoaceton verseifbar ist. Ein zweites Verfahren benutzt als Ausgangsmaterial die Bromalkylphthalimide  $C_8H_4O_2.N.(CH_2)_xBr$ , die mit Natriumacetessigester kondensiert werden. Nach dieser Methode stellten Gabriel und Colmann<sup>93)</sup> das  $\beta$ -Aminopropylmethylketon  $NH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ , das 2 Methylpyrolin und das 2 Methyltetrahydropyridin dar; letztere beiden Verbindungen durch Kondensation aus den entsprechenden Aminoketonen entstanden, — ferner das  $\varepsilon$ -Aminocaprophenon<sup>94)</sup>  $NH_2(CH_2)_5CO.C_6H_5$  und das  $\varepsilon$ -Aminoamylmethylketon  $NH_2(CH_2)_5CO.CH_3$ . — H. Rupe und L. Keßler<sup>95)</sup> haben die Konstitution und das Verhalten des Semicarbazid-Semicarbazons des Mesityloxides untersucht.



Dieser Körper bildet sich nur in saurer Lösung. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd wird der eine Semicarbazidrest abgespalten, und zwar derjenige, der mit dem C-Atom der Ketogruppe durch eine Doppelbindung vereinigt war.

C. Paal und K. Roth<sup>96)</sup> haben im Anschluß an ihre früheren Versuche<sup>97)</sup> sich bemüht, die katalytische Reduktion der Fette zu einer vollständigen zu gestalten. Neben dem schon erwähnten Ricinus- und Olivenöl unterwarfen sie von pflanzlichen Fetten Croton-, Sesam-, Baumwollsamens- und Leinöl, von tierischen Fetten Butter, Schweinefett und Oleomargarine der Hydrierung. Die vollständige Hydrierung bis zur Jodzahl Null gelang nur ausnahmsweise sofort; die partiell hydrierten Fette mußten einer nochmaligen Reduktion unterworfen werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Fetten, welche beim Aufbewahren rasch ranzig werden, zeigen die hydrierten Fette außerordentliche Beständigkeit. — Eine allgemeine Darstellungsweise der Trialkyllessigsäuren beruht nach A. Haller und E. Bauer<sup>98)</sup> auf dem leichten Zerfall der Trialkylacetophenone bei der Einwirkung von Natriumamid:



Zur Überführung in die entsprechende Säure wird das Amid in Schwefelsäurelösung mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat zersetzt.

H. Quensell<sup>99)</sup> hat einige Glycerinester der Stearolsäure und Behenolsäure dargestellt, in der Absicht, Glyceride zu haben, bei denen die Anwesenheit einer dreifachen Bindung mit Sicherheit nachgewiesen ist. B. Rässow und R. Bauer<sup>100)</sup> versuchten, durch Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Oxalester in Gegenwart von Zink zu

<sup>88)</sup> J. prakt. Chem. **79**, 351 (1909).

<sup>89)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 1211 **148**, 927 (1909).

<sup>90)</sup> Berl. Berichte **42**, 2559 (1909).

<sup>91)</sup> Berl. Berichte **42**, 3233 (1909).

<sup>92)</sup> Berl. Berichte **42**, 1238 (1909).

<sup>93)</sup> Berl. Berichte **42**, 1243 (1909).

<sup>94)</sup> S. Gabriel, Berl. Berichte **42**, 1249, 4050 (1909).

<sup>95)</sup> Berl. Berichte **42**, 4503 (1909).

<sup>96)</sup> Berl. Berichte **42**, 1541 (1909).

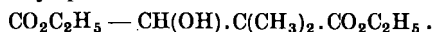
<sup>97)</sup> Berl. Berichte **42**, 2282 (1909).

<sup>98)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **148**, 127 (1909).

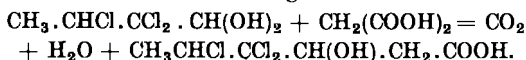
<sup>99)</sup> Berl. Berichte **42**, 2440 (1909).

<sup>100)</sup> J. prakt. Chem. **80**, 87 (1909).

dem Dimethyloxalessigsäureester zu gelangen. Statt des Keton säureesters erhielten sie aber den entsprechenden Oxy säureester, in diesem Falle den Dimethyläpfelsäureester



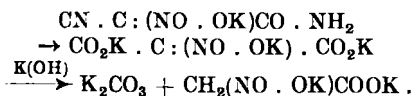
In dieser Reaktion ist aber eine einfache Synthese zur Gewinnung asymmetrischer Dialkyläpfelsäuren gegeben. Der Ersatz des Zinks in obiger Reaktion durch Magnesium führte zu den gewünschten Dialkyl oxalalessigestern. — Die Kondensation von Butyrylchloral oder Butyrylchloralhydrat mit Malonsäure verläuft nach der Gleichung:



unter Bildung von  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -dichlor- $\delta$ -monochlorcapronsäure<sup>101)</sup>.

B. R a s s o w und R. B a u e r<sup>102)</sup> haben die vielen Methoden zur Herstellung der  $\alpha$ -Halogenfettsäuren untersucht. Das Ergebnis war in vielen Fällen ein negatives. Die Herstellung dieser Säuren geschieht am besten nach der von K. A u w e r s und R. B e r n h a r d i<sup>103)</sup> ausgearbeiteten Methode. Die Einwirkung von Phosphortribromid auf Diäthoxyessigester verläuft lediglich unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Äthylcrotonsäureester. — Die von S c h l o t t e r b e c k<sup>104)</sup> aufgefundenene Synthese zur Darstellung von Ketonen aus Aldehyden mittels Diazomethan eignet sich auch zur Herstellung von  $\beta$ -Ketonsäureester. Läßt man auf Diazoessigester negativ substituierte Aldehyde, z. B. Chloral, einwirken, so entsteht glatt der  $\gamma$ -Trichloracetessigester<sup>105)</sup>. — J. S c h e i b e r<sup>106)</sup> hat die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natriummalonester studiert. Zur Verwendung kamen das Succinylchlorid, das Glutarsäurechlorid und das Adipinsäurechlorid. T. H. P o s n e r und K. R o h d e<sup>107)</sup> veröffentlichten ihre Untersuchungen über die Addition von Hydroxylaminen an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, die sich im allgemeinen mit den Ergebnissen der Arbeiten von A. R i e d e l und E. S c h u l z<sup>108)</sup> decken.

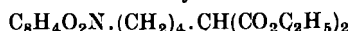
W. S t e i n k o p f<sup>109)</sup> beschreibt die Bildung von Nitroessigsäure durch Erhitzen von fulminursäurem Ammonium mit Kalilauge. Diese Entstehung von nitroessigsäurem Kalium muß so vor sich gegangen sein, daß sich zuerst nitromalonsäures Kalium bildet, das dann mit dem konz. Alkali unter Kaliumcarbonatbildung nitroessigsäures Kalium liefert.



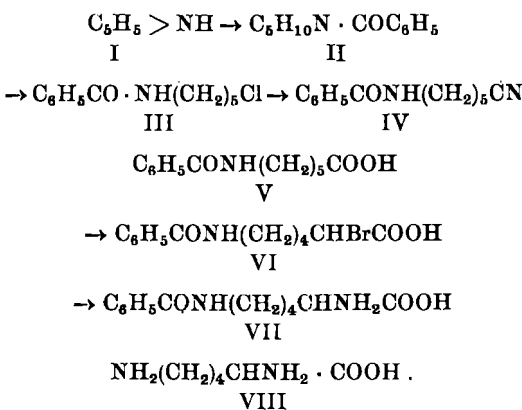
Auch bei der Einwirkung von Kali auf Nitroacetonitril wurde in glatter Ausbeute nitroessigsäures Kalium gewonnen. Endlich verseifte Vf. auf

dem Wege noch die Methazonsäure, deren Konstitution M e i s t e r<sup>109)</sup> als Nitroacetaldoxim festgestellt hatte. Auch diese Verbindung liefert glatt Nitroessigsäure, was in mehrfacher Hinsicht interessant ist.

Über einige Abkömmlinge der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure berichtet A. A l b e r t<sup>110)</sup>. Diese Säure läßt sich als  $\epsilon$ -Phthalimidobutylmalonester



durch Verseifung und Schmelzen gewinnen. In besserer Ausbeute gewinnt man sie jedoch durch Verwendung von  $\epsilon$ -Chlorcapronitril  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{CN}$ ; dieses wird in das  $\epsilon$ -Phthalimidocapronitril  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{CN}$  verwandelt, welches sich über das Amid zur  $\epsilon$ -Phthalimidocapronsäure verseifen läßt. J. v. B r a u n<sup>111)</sup> hat seine bekannte Synthese zur Gewinnung von Aminosäuren nun auch zur Synthese des Lysins aus Piperidin benutzt. Das Benzoylamido- $\epsilon$ -leucin nitril geht durch Verseifung in die Benzoylamidocapronsäure über, die sich glatt bromieren und das Brom gegen die Amidogruppe austauschen läßt. Die Verseifung der entstandigen Benzoylgruppe erfolgt ohne Schwierigkeit. Der ganze Weg, der vom Piperidin zum Lysin führt, läßt sich demnach durch das Schema wiedergeben:



Ein neues Verfahren zur Gewinnung von  $\alpha$ - $\delta$ -Diaminovaleriansäuren haben E. F i s c h e r und G. Z e m p l é n<sup>112)</sup> beobachtet. Das Verfahren gleicht im allgemeinen der von J. v. B r a u n<sup>113)</sup> geschilderten Methode. Bei dieser Gelegenheit sind die Vff. einer neuen Bildung des Prolins begegnet. Die  $\delta$ -Benzoylaminobromovaleriansäure liefert nämlich beim Kochen mit Salzsäure große Mengen der cyclischen Aminosäure. —  $\alpha$ -Aminosäuren reagieren wie K. L a n g h e l d<sup>114)</sup> feststellte, mit den Salzen der unterchlorigen Säure analog den einfachen Aminen. Je nach der Menge des angewandten Hypochlörids und der Zahl der direkt am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome liefern sie mono- bzw. dichlorierte Derivate. Diese Chlorderivate der Aminosäuren und ihrer Ester spalten sich langsam beim Stehen, schneller beim Erwärmen, und zwar wird der Zerfall durch die Natur der  $\alpha$ -Aminogruppe wesentlich beeinflusst. Ist diese pri-

<sup>101)</sup> A. R i e d e l und E. S t r a u b e, Liebig's Ann. **367**, 48 (1909).

<sup>102)</sup> J. prakt. Chem. **80**, 261 (1909).

<sup>103)</sup> Berl. Berichte **24**, 2209 (1891).

<sup>104)</sup> a. a. O.

<sup>105)</sup> Berl. Berichte **42**, 2565 (1909).

<sup>106)</sup> Berl. Berichte **42**, 13, 18 (1909).

<sup>107)</sup> Berl. Berichte **42**, 2784 (1909).

<sup>108)</sup> Liebig's Ann. **367**, 14 (1909).

<sup>109)</sup> Berl. Berichte **40**, 3435 (1907).

<sup>110)</sup> Berl. Berichte **42**, 557 (1909).

<sup>111)</sup> Berl. Berichte **42**, 839 (1909).

<sup>112)</sup> Berl. Berichte **42**, 1022 (1909).

<sup>113)</sup> a. a. O.

<sup>114)</sup> Berl. Berichte **42**, 2360 (1909).

mär, so entstehen in der Hauptsache Aldehyde bzw. Ketone, neben Ammoniak, Kohlensäure und Chlornatrium. Die Spaltung ergab im allgemeinen befriedigende Ausbeuten, so daß die Reaktion sich vielleicht zur Synthese von Aldehyden und Ketonen eignet. Dargestellt wurden mit ihrer Hilfe folgende noch unbekannte Körper:

1. Das Amid des Halbaldehyd der Malonsäure aus Asparagin.
2. Der Oxyphenylacetaldehyd aus Tyrosin.
3. Der  $\beta$ -Imidazolacetaldehyd aus Histidin.
4. Ein am Stickstoff ungesättigtes Pyrrolin aus Prolin.

A. Kaufmann und A. Luterbacher<sup>115)</sup> schlagen zur Darstellung von Säureanhydriden folgende Reaktion vor:

$2R \cdot COOH + (CH_3CO)_2O = (RCO)O + 2CH_3COOH$ .  
Einen ähnlichen Vorschlag haben schon R. Anschütz<sup>116)</sup> und W. Authenrieth<sup>117)</sup> gemacht, doch waren die Ausbeuten höchstens 50% Vff. arbeiten in einem indifferentem Lösungsmittel, wie Benzol, und konnten aus Benzoesäure und Essigsäureanhydrid bis 86% Benzoesäureanhydrid gewinnen. — Das bisher unbekannte Anhydrid der Crotonsäure läßt sich nach A. Lunia<sup>118)</sup> durch Einwirkung von Crotonchlorid, welches nach der Methode von L. Henry<sup>119)</sup> gewonnen wird, auf das Natriumsalz der Crotonsäure darstellen.

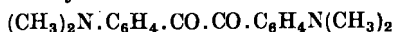
H. Staudinger und H. Stockmann<sup>120)</sup> studierten die Einwirkung von Oxalylchlorid



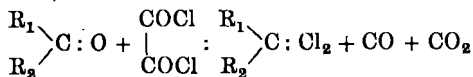
welches in seinem Bau dem Phosgen



gleicht, auf Dimethylanilin. Im allgemeinen schließt sich das Oxalylchlorid auch in seinem Verhalten dem Phosgen an. Man kann sowohl ein Chloratom desselben durch den aromatischen Rest des Dimethylanilins ersetzen unter Bildung von p-Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COCl$ , als auch beide Chloratome, wobei sich p-Tetramethyldiamidobenzil



bildet. — Auf eine Reihe carbonylhaltiger Verbindungen wirkt Oxalylchlorid derart ein, daß die CO-Gruppe in die C: Cl<sub>2</sub>-Gruppe verwandelt wird wird<sup>121)</sup>.



Es verhält sich aber wie ein anorganisches Säurechlorid.

A. Loose<sup>122)</sup> studiert das Verhalten von

<sup>115)</sup> Berl. Berichte **42**, 3483 (1909).

<sup>116)</sup> Liebigs Ann. **225**, 7 (1884).

<sup>117)</sup> Berl. Berichte **20**, 3189 (1887); **34**, 168 (1901).

<sup>118)</sup> Berl. Berichte **42**, 915 (1909).

<sup>119)</sup> Bll. Acad. roy. Belgique [3] **36**, 42.

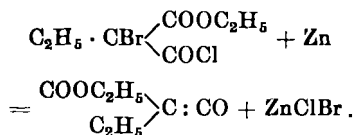
<sup>120)</sup> Berl. Berichte **42**, 3485 (1909).

<sup>121)</sup> H. Staudinger, Berl. Berichte **42**, 3966 (1909).

<sup>122)</sup> J. prakt. Chem. **79**, 505 (1909).

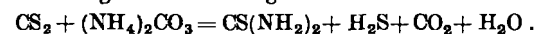
Diazoessigester gegen Metalle, und zwar in absolut trockenem Ligroin. Bei der Verwendung von Platin, Quecksilber und Aluminium wurde in der Wärme annähernd zwei Drittel des theoretischen Stickstoffs entwickelt, und beim Erkalten krystallisiert Pyrazolintricarbonester aus. Bei Anwesenheit von Kupferbronze erfolgt die Stickstoffabsaltung quantitativ unter Bildung von Fumarester.

Mit der Darstellung des Thioformamids hatten sich schon A. W. Hofmann<sup>123)</sup> und A. Hantzsch<sup>124)</sup> befaßt, ohne daß es diesen Forschern gelungen wäre, das gesuchte Thioformamid zu gewinnen. Die Isolierung des Thioformamids in reinem Zustande ist R. Willstätter und Th. Wirth<sup>125)</sup> auf Grund der Beobachtung gelungen, daß es ein Hydrat bildet, welches zwar in Wasser spielend löslich ist, das aber im Gegensatz zur Sauerstoffverbindung aus der wässrigen Lösung in Äther übergeht. — Die Darstellung von Äthylketencarbonsäureester aus Äthylbrommalonester-säurechlorid mit Zinkspänen in ätherischer Lösung führten H. Staudinger und St. Bereza<sup>126)</sup> durch:



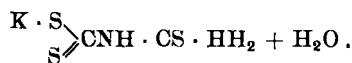
Bei der Isolierung polymerisiert sich der Ester leicht zu dem Diketodiäthyleyclobutandicarbonsäureester, der aber bei der Destillation wieder in den monomolekularen Äthylketencarbonsäureester zerfällt.

Zur Gewinnung von Cyanursäure erhitzt R. v. Walther<sup>127)</sup> Harnstoff mit der doppelten Menge entwässertem Chlorzink auf 220°. — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniumcarbonat bei 166° erhält man Thioharnstoff nach folgender Gleichung:



Fügt man dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Ammoniumcarbonat noch Alkohol hinzu, so bildet sich Ammoniumrhodanat<sup>128)</sup>.

Über Persulfocyanssäure und Trithioallophan-säure haben A. Rosenheim, R. Levy und H. Grünbaum<sup>129)</sup> gearbeitet. Cyanamido-dithiokohlensäureester lagern unter dem Einfluß von Salzsäure Wasser an und gehen in Carbamido-dithiokohlensäureester  $(AlkS)_2C:N \cdot CONH_2$  über. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff findet Anlagerung und gleichzeitig Reduktion statt unter Bildung des Kaliumsalzes der Trithioallophan-säure.



K. W. Rosenmund<sup>130)</sup> hat die Dialkyldiketopiperazine in der Absicht hergestellt, an ihnen

<sup>123)</sup> Berl. Berichte **11**, 338 (1878).

<sup>124)</sup> Liebigs Ann. **250**, 257, 264 (1889).

<sup>125)</sup> Berl. Berichte **42**, 1908 (1909).

<sup>126)</sup> Berl. Berichte **42**, 4908 (1909).

<sup>127)</sup> J. prakt. Chem. **79**, 126 (1909).

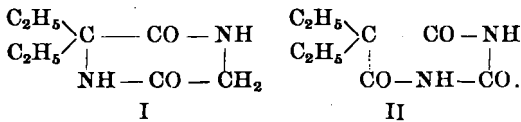
<sup>128)</sup> G. Inghilleri, Gaz. chim. ital. **39**, I, 634 (1909).

<sup>129)</sup> Berl. Berichte **42**, 2923 (1909).

<sup>130)</sup> Berl. Berichte **42**, 4470 (1909).



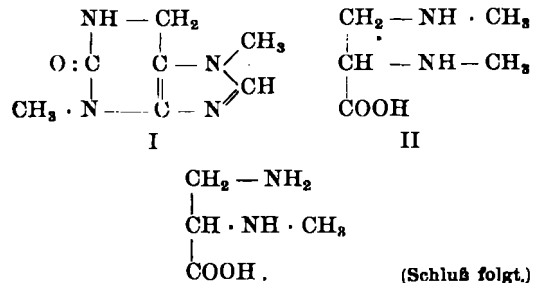
den schlafmachenden Einfluß der Äthylgruppen auf den Organismus zu studieren. Namentlich vom Diäthyl diketopiperazin (I) hätte man eine hypnotische Wirkung erwarten sollen, da es ähnlich dem



Veronal (II) von E. Fischer zwei Äthylgruppen an einem quaternären Kohlenstoffatom besitzt. Der Körper erwies sich indessen als wirkungslos. J. Tafel und P. Frankland<sup>191)</sup> haben

<sup>131)</sup> Berl. Berichte 42, 3138 (1909).

durch die Barytspaltung sowohl aus dem Desoxycoffein als dem Desoxytheobromin (I) die entsprechenden Diaminopropionsäuren, nämlich die 1.2-Dimethylaminopropionsäure (II) und die 1-Methylamino-2-aminopropionsäure (III) gewonnen.



**(Schluß folgt.)**

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

## Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

**Vereinigten Staaten von Amerika. Zollbe-**  
handlung von vermengten Metallen.  
Eine einfache mechanische Vermengung von zwei  
Metallsorten (Spiegeleisen und Manganeisen), die  
dem Anschein nach durch Mangel an Sorgfalt bei  
der Handhabung und Einfuhr der Waren entstan-  
den ist, jedoch so, daß die Metalle wieder getrennt  
werden können, stellt laut Entscheidung der Ge-  
neral Appraiser keine Beschädigung oder Zerstörung  
von Waren dar, welche die Einführer von der Zoll-  
zahlung befreien würde. L. [K. 1157.]

**Costa Rica.** Maschinen, Geräte und Chemikalien, die bei der Zubereitung von Gummi und Balsam verwendet werden, sind für einen Zeitraum von 5 Jahren zollfrei. —*l.* [K. 1159.]

**Tonga-Inseln.** Kerosinöl und Benzin für Motorbetrieb sind bei der Einfuhr nach den Tonga-Inseln zollfrei. —l. [K. 1156.]

**Niederlande.** Die Regierung hat der zweiten Kammer der Generalstaaten einen Gesetzentwurf vorgelegt, wonach Holzgeist in den Niederlanden nur mit besonderer Erlaubnis hergestellt werden darf. Der im Lande hergestellte Holzgeist soll einer Verbrauchsabgabe von 180 Gulden für 1 hl unterliegen. Der Einfuhrzoll für Holzgeist und alle daraus und damit zubereiteten Flüssigkeiten soll von 1,15 auf 1,87 Gulden für 1 l erhöht werden. Für alle festen Stoffe, die Holzgeist enthalten, soll der Einfuhrzoll 2,35 Gulden für 1 kg betragen. Die Befreiung von dem Einfuhrzoll und der Verbrauchsabgabe soll unter gewissen Bedingungen zulässig sein.

—l. [K. 1153.]

**Vom belgischen Eisenmarkte.** Seit Ende August macht sich ein Umschlag in der Stimmung des belgischen Eisenmarktes bemerkbar. Diejenigen Werke, die bis an die äußerste Grenze der nur möglichen Zugeständnisse in den Preisen gegangen waren, halten erneut auf festere Preise. Diese Besserung ist dem Nachlassen des bisher ziemlich starken ausländischen Angebotes, dann aber auch der in letzter Zeit stärker gewordenen Nachfrage der heimischen Verbraucher zuzuschreiben. Der Bestand

an Aufträgen bei den belgischen Hüttenwerken hat sich in der letzten Zeit auch ganz wesentlich ergänzen können. Dabei setzt sich die Aufwärtsbewegung der Preise fort, und zwar sowohl für die Ausfuhr, wie für den Verkehr im Inlande. —Die Roheisenerzeugung Belgiens weist für die ersten 8 Monate des laufenden Jahres eine starke Steigerung auf; sie belief sich auf 1 231 000 t gegen 1 035 000 t in der entsprechenden Zeit des Vorjahres, was einer Zunahme von etwa 18% entspricht.

Wth. [K. 1154.]

**Spanien.** Zolltarifizierung von Waren. Tierkohle, auch gepulvert, ist nach T-Nr. 505 mit 2 Peseten (nicht nach Nr. 195 mit 7,59 Pes.) zu verzollen. — Casein ohne Borsäure ist wie Albumin nach Nr. 212 (nicht nach Nr. 236) des Tarifes zu verzollen. — L. [K. 1160.]

**Rumänien.** Laut einer Bestimmung des Generalzolldirektors unterliegt fortan Knochenmehl ohne Rücksicht auf den Zustand, in dem es sich befindet, bei der Ausfuhr nach Art. 4 des Ausfuhrtarifes einem Zoll von 4 Lei für 100 kg.

—l. [K. 1155.]  
**Basel.** Die Sunlight-Seifenfabrik G. m. b. H. in Rheinau beabsichtigt die Dr. Thompsons-Seifenpulverwerke in Düsseldorf für 8 Mill. Mark zu erwerben und zu diesem Zwecke ihr Stammkapital von 4 Mill. auf 12 Mill. Mark zu erhöhen. Im Zusammenhang damit soll der Sitz der Gesellschaft nach Düsseldorf verlegt werden. ar.

**Warschau.** Eine neue russische Zündholzfabrik ist in Mszczonow (Bez. Blone), nahe bei der Station der Warschau-Wiener Eisenbahn Zyrdow, im Entstehen begriffen, welche mit den russischen Zündholzfabriken, die bisher den Warschauer Markt beherrscht haben, konkurrieren soll.

**Deutschland.**

Die Reichsregierung beabsichtigt eine **Neugestaltung des amtlichen Warenverzeichnisses zum deutschen Zolltarif** nach dem Muster des österreichisch-ungarischen. Im deutschen Warenverzeichnis werden sämtliche Waren in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Es ergibt sich so eine übermäßige Zahl von Verweisungen von den Sammel-