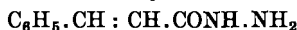


durch Verseifung die  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta$ - $\gamma$ -dicarbonsäure IV.

Zur Darstellung der beiden Methylisoxazole aus Natrium-Oxymethylenaceton und salzsaurem Hydroxylamin gibt L. Claisen<sup>230)</sup> Vorschriften. Beide Isoxazole sind dünnflüssige, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten.

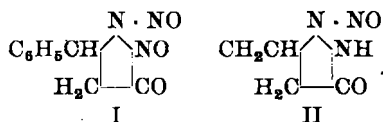
Die ungesättigten Säureester, Zimtsäure- und Crotonsäureester, liefern nach E. Muckermann<sup>231)</sup> mit Hydrazinhydrat die entsprechenden p-Hydrazide, Zimtsäurehydrazid



und Crotonsäurehydrazid

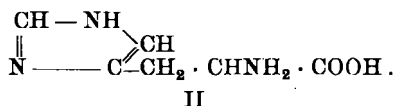
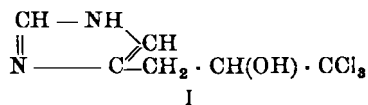


Dagegen gelingt es nicht, mit salpetriger Säure die erwarteten Azide zu erhalten, statt dessen tritt eine NO-Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms, und es findet Ringbildung zu einem Pyrazolidon statt, und zwar bildet sich aus Zimtsäurehydrazid das



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon (I) und aus Crotonsäurehydrazid das 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon. — A. Michaelis und K. Kobert<sup>232)</sup> studierten die Einwirkung von Antipyrinchlorid auf Phenylhydrazin mit dem Ergebnis, daß das Phenylhydrazin und die  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazine auf das Antipyrinchlorid unter Bildung der entsprechenden Pyrine einwirken.

O. Gerngroß<sup>233)</sup> hat Versuche zur Synthese des Histidins gemacht. Es gelang ihm,  $\alpha$ -Methylimidazol mit Chloral zu kondensieren. Das dabei entstehende  $\beta$ -Imidazyl- $\alpha$ -oxytrichlorpropan hoffte er in das Histidin, welches als  $\beta$ -Imidazylalanin (II) erkannt ist, überführen zu können.



Auf diese Arbeit von Gerngroß greift A. Windaus<sup>234)</sup> zurück. Die Kondensation verläuft nach seinen Angaben nicht in der von Gerngroß angegebenen Weise, sondern es reagiert die CH-Gruppe unter Bildung von Dialkylimidazolderivaten. — Der Abbau des Furoxandicarbonsäureesters ist von H. Wieland, L. Semper und

E. Gmelin<sup>235)</sup> durchgeführt worden bis zur Oxalsäure. Durch diese Arbeit ist die Konstitution des Furoxanringes endgültig festgelegt worden.

## Bemerkungen zu dem Aufsatz<sup>1)</sup> von H. Noll: „Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern“.

(Eingeg. 19./7. 1910.)

Noll hat bei seinen neueren Versuchen stets Ammoniak gefunden, und zwar fast immer in quantitativ bestimmbarer Menge, im Gegensatz zu seinen früheren Versuchen<sup>2)</sup>, wo er Ammoniak nie mit Sicherheit hatte nachweisen können.

Die Erklärung für diese Tatsache bleibt Noll uns schuldig.

Ferner ist es auffallend, daß Noll selbst bei Verwendung von „ammoniakfreiem“<sup>3)</sup>, heißem, destilliertem Wasser nach dem Auswaschen der Mineralien in diesem Wasser hat Ammoniak feststellen können.

Klut. [A. 174.]

(Eingeg. 13./8. 1910.)

Auf die vorstehenden Bemerkungen von Klut möchte ich erwidern, daß es infolge der zwischen Klut und mir bestehenden Meinungsverschiedenheit über die Bildung von Ammoniak erwünscht gewesen wäre, wenn Klut die Versuche in der von mir zuletzt angegebenen Weise noch einmal eingehend nachgeprüft und seine Ergebnisse zur Veröffentlichung gebracht haben würde. Die von mir gefundenen Ammoniakmengen sind so klein, daß es gewagt wäre, daraufhin Theorien aufstellen zu wollen, zumal die Kontrollen, bei denen eine Ammoniakbildung ausgeschlossen war, meistens noch höhere Werte ergaben als die nitrat-haltigen Wasserproben. Auch der Umstand, daß die gefundenen kleinen Ammoniakmengen in den angesetzten Proben nach 48stündigem Stehen nicht höher ausfielen, als nach 24stündigem Stehen, spricht gegen die Ammoniakbildung im Sinne Kluts.

Wenn ich bei meinen ersten Versuchen kein Ammoniak fand, so hat das daran gelegen, daß das Leitungswasser, welches zeitweilig Spuren von Ammoniak enthält, damals ganz frei davon war, und auch der von mir verwendete Schwefelkies kein Ammoniak enthielt. Die von mir bei meinen letzten Versuchen gefundenen geringen Ammoniakmengen sind nach dem Auswaschen der Mineralien und späterem Ansetzen derselben mit dest. Wasser entweder noch aus den Mineralien ausgelaugt worden, oder sie entstammten der Apparatur oder sie müssen auf irgendwelche andere Verunreinigungen zurückgeführt werden. Es ist eben außerordentlich schwer, minimale Mengen Ammoniak vollkommen fern zu halten. Die Zahlen in meiner Tabelle

<sup>230)</sup> Berl. Berichte **42**, 59 (1909).

<sup>231)</sup> Berl. Berichte **42**, 3449 (1909).

<sup>232)</sup> Berl. Berichte **42**, 2765 (1909).

<sup>233)</sup> Berl. Berichte **42**, 398 (1909).

<sup>234)</sup> Berl. Berichte **42**, 758 (1909).

<sup>235)</sup> Liebigs Ann. **367**, 52 (1909).

<sup>1)</sup> Diese Z. **23**, 1306 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Z. **23**, 107 (1910).

<sup>3)</sup> Diese Z. **23**, 1307 (1910).

zeigen in unzweideutiger Weise die Haltlosigkeit der Klutchen Theorie, auch verliert dieselbe nach meinen Untersuchungsergebnissen die Stütze bezüglich der Bildung von löslichen Eisensalzen. Ich nehme Abstand davon, noch weitere Versuche über

die Frage der Ammoniakbildung anzustellen, da ich vor wie nach auf Grund der von mir gefundenen Werte den Standpunkt vertreten muß, daß die Ansichten Klut's auf Trugschlüsse zurückgeführt werden müssen.  
H. Noll. [A. 191.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Philippinen.** Der Außenhandel der Philippinen i. J. 1909 (1908) bewertete sich, abgesehen von dem Edelmetallverkehr und der zollfreien Einfuhr für die Regierung und für die Eisenbahnen, in der Einfuhr auf 31 084 419 (29 186 120) Doll. und in der Ausfuhr auf 34 924 337 (32 601 072) Doll. Der Anteil der wichtigsten Länder betrug in 1000 Doll.: Vereinigte Staaten von Amerika Einfuhr 6445 (5102), Ausfuhr 14 726 (10 451); Großbritannien Einfuhr 5447 (5522), Ausfuhr 5268 (7642); Frankreich Einfuhr 1055 (800), Ausfuhr 4736 (4321), Deutschland Einfuhr 1816 (1811), Ausfuhr 911 (493); Spanien Einfuhr 1416 (1261), Ausfuhr 2093 (1858); China Einfuhr 2612 (2103), Ausfuhr 1505 (1505). Von Einfuhrwaren seien folgende Werte in 1000 Doll. genannt: Kohlen 626 (597), Eisen, Stahl und Waren daraus 2396 (2009), Papier und Papierwaren 526 (476), Mineralöl 1096 (822), Branntwein, Wein und Malzgetränke 628 (546); von Ausfuhrwaren seien erwähnt Zucker 5608 (5704), Tabakblätter 1536 (1709), Zigarren 1754 (1059), Kopa 7673 (6059). —I. [K. 1073.]

**Ceylon.** Über den Gummimarkt auf Ceylon liegt ein Bericht des Kaiserl. Generalkonsulates in Kalkutta vor. Danach hat sich die Ausfuhr von Gummi aus Ceylon gegen das Vorjahr mehr als verdoppelt, sie betrug für die Zeit vom 1./1. bis 4./7. 1910: 1 120 182 lbs. (gegen 527 638 lbs. i. J. 1909). Davon wurden 583 016 (312 401) nach Großbritannien, 501 907 (171 897) nach Amerika, 25 472 (19 630) nach Belgien, 8946 (14 897) lbs. nach Deutschland ausgeführt. Die Qualität war im allgemeinen gut, und es wurde nur wenig minderwertige Ware angeboten. Die Preise konnten sich auf der ungewöhnlichen Höhe von 12 sh. für 1 lb. nicht halten und gingen langsam auf 9 sh. 2 d. für 1 lb. zurück. In den letzten Monaten war der Markt sehr schwankend, die Werte wechselten von einem Tage zum andern manchmal um einen ganzen Schilling für 1 lb. —I. [K. 1075.]

**Madagaskar.** Nach einem Berichte des Kaiserl. Konsulates in Tavatave stellte sich der Handel Madagaskars i. J. 1909 (1908) folgendermaßen: Einfuhr 34 140 335 (29 963 270), Ausfuhr 33 378 179 (23 090 916) Frs. An der Einfuhr hat Frankreich nach wie vor den größten Anteil mit 31 359 249 Frs., Deutschland ist an der Einfuhr nur mit 360 800 Frs. (u. a. besonders Metallwaren, Getränke, Bier, Steinzeug, chemische Produkte) beteiligt. Für die Ausfuhr von Madagaskar ist Deutschland dagegen ein bedeutender Abnehmer und kommt hinter Frankreich an erster Stelle.

Von der Gesamtausfuhr gingen nach Frankreich Waren im Werte von 22 412 316, nach Deutschland 8 127 000 Frs. (besonders Kautschuk, Wachs, Raffia, Mangrovenrinde). Von Mangrovenrinde wurden im ganzen 22 105 179 kg ausgeführt. Ein Drittel des Wertes der Ausfuhr entfällt auf Goldstaub (3647 kg i. Werte von 10 937 225 Frs.), meist Alluvialgold. —I. [K. 1074.]

**Bericht der K. K. Gewerbeinspektoren für das Jahr 1909.** Der Bericht der K. K. Gewerbeinspektoren über ihre Amtstätigkeit im Jahre 1909 veröffentlicht einleitend von den im Laufe des Berichtsjahres erlassenen Gesetzen und Verordnungen: 1. Das Verbot der Verwendung von weißem oder gelbem Phosphor zur Herstellung von Zündhölzchen und anderen Zündwaren.

2. Einbeschränkung der Einfuhr und des Verkehrs mit bleihaltigen Farben und Kitten.

3. Die Bindung der Erzeugung von Zündwaren an eine Konzession.

4. Die Konzessionierung der Einlagerung von Erdöl und von Anlagen zur Leitung von Erdöl.

5. Die Behandlung der Gesuche um Genehmigung von Acetylenapparatsystemen zum Zwecke der autogenen Schweißung und

6. Die Sicherheitsvorschriften für elektrische Starkstromanlagen.

In den im Berichtsjahre besuchten 25 704 Betrieben wurden insgesamt 27 532 Revisionen bzw. Inspektionen vorgenommen. In den betreffenden Betrieben waren 1 019 013 Arbeiter beschäftigt, und zwar 668 949 erwachsene männliche, 285 075 erwachsene weibliche, 40 575 jugendliche männliche und 24 414 jugendliche weibliche Arbeitspersonen. Die chemische Industrie figuriert mit 900 fabriksmäßigen Betrieben und zusammen 39 098 Arbeitern.

Die Zusammenstellung der neuerrichteten Betriebsanlagen und der Erweiterungen geben das erfreuliche Bild einer stark aufstrebenden industriellen Tätigkeit. Es wurden u. a. neu errichtet: 1 Hochofenanlage, 3 Zementfabriken, 5 Zementwarenfabriken, 3 Kaolinwerke, 2 Glasfabriken, 2 Akkumulatorenfabriken, 2 Holzimprägnierungswerke, 1 Gummiwerk, 1 Xylolinspinnerei, 6 Appreturanstalten, 3 Bleichereien und Färbereien, 1 Stärkefabrik, 2 Zuckerfabriken, 2 Spiritusfabriken, 6 Fabriken chemischer Produkte, 1 Fabrik zur Herstellung seltener Metalloxyde, 1 Holzverkohlungs-, 4 Gaswerke, 1 Fabrik für komprimierte Gase, 1 Petroleumraffinerie, 3 Teerproduktfabriken, 5 Farbenfabriken, 1 Harzproduktfabrik, 4 Seifenfabriken, 1 Leimfabrik und 3 Rohöllager.

Die Zahl der Betriebserweiterungen und Re-