Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II. Nr. 2. 12. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Anton Skrabal, *Chemische und strahlende Energie.* Leichtverständlicher Vortrag über die Beziehungen der beiden Energiearten und über die Aufgabe der Photochemie, die Energie der Sonne in die chemische Energie der Nahrungsmittel überzuführen. (Vorträge des Vereins zur Verbreit. naturwiss. Kenntnisse in Wien **51**. Heft 9. 34 SS. Sep. vom Vf. [8/2.*] Wien.) BLOCH.

Georges Baume, *Überblick über die physikalische Chemie im Jahre 1910.* Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über die Entw. der Stöchiometrie, Elektrochemie, der chemischen Mechanik, der Thermochemie und der Photochemie einschließlich der Radiochemie in dem bezeichneten Zeitraum. (Journ. de Chim. physique **9**. 423—74. 20/5. [März.] Genf.) LÖB.

Jean Perrin, *Molekulare Größen.* (*Neue Messungen.*) Durch Beobachtungen der *Brownschen Bewegung* an definierten Emulsionen u. durch Benutzung der EINSTEINschen Gleichungen hatte sich die AVOGADROsche Konstante nach drei verschiedenen Methoden zu $70{,}5 \cdot 10^{22}$, $71{,}5 \cdot 10^{22}$ u. $65 \cdot 10^{22}$ ergeben. Die *Ladung eines Elektrons* berechnet sich dann zu $4{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische C.G.S-Einheiten, während radioaktive Unterss. den Wert $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ ergeben hatten. Die Unterss. an Emulsionen, die aus H_2O und zentrifugierten Gummiguttsuspensionen von gleicher Teilchengröße bestanden, lieferten im Mittel die *Avogadrosche Kontante* $N = 68{,}5 \cdot 10^{22}$ und für das *Elektron* den Wert $4{,}2 \cdot 10^{-10}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1380 bis 1382. [22/5.*].) MEYER.

Niels Bjerrum, *Über die Elimination des Flüssigkeitspotentials bei Messungen von Elektrodenpotentialen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 528; C. **1905**. II. 1485 u. Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 58; C. **1911**. I. 528.) Die vorliegende Unters., deren experimenteller Teil gemeinsam mit Frl. **J. Bjerrum** ausgeführt wurde, befaßt sich theoretisch u. experimentell mit der Frage, ob die früher vom Vf. zur Elimination von Flüssigkeitspotentialen vorgeschlagene Methode der Zwischenschaltung konz. KCl-Lsgg. berechtigt ist. Besonders wurde auch ein Vergleich mit der Methode von ABEGG und CUMMING, nämlich die Verwendung von gesättigten NH_4NO_3-Lsgg. versucht (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 17; C. **1907**. I. 524). Theorie und Vers. ergaben übereinstimmend, daß die Verwendung der KCl Lsgg. vorzuziehen ist, und daß man mit ihrer Hilfe die Flüssigkeitspotentiale zwischen verd. Lsgg. bis auf 0,5 Millivolt eliminieren kann. Es ergab sich ferner, daß die bei der Berührung von Lsgg. auftretenden Diffusionspotentiale bei Verwendung von Seesand in den Zwischengefäßen sehr gut mit der HENDERSONschen Formel übereinstimmen. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 389—93. 15/5. [27/3.] Chem. Lab. d. Univ. Kopenhagen.) SACKUR.

A. Reychler, *Die Elektrophorese des Kienrußes.* (Journ. de Chim. physique **9**. 382—89. — C. **1911**. I. 1400.) LÖB.

de Broglie, *Über einen besonderen Fall von Verteilung der Ionisation in einem Gas. Eine sehr dünne Oberflächenschicht, die Ionen beider Zeichen enthält.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 855; C. **1911**. I. 1671.) Bei der Ionisation der Luft durch *Chininsulfat* findet sich an der Oberfläche des Salzes während seiner Hydratationsänderungen eine äußerst dünne Schicht, die in großer Menge *Ionen* beider Zeichen enthält. Die Messung der Beweglichkeit dieser Ionen zeigt, daß die Ladungsträger zum Typus der kleinen Ionen gehören. Positive Ladungen herrschen vor. Weder bei Atmosphärendruck, noch bei 3 mm Hg kann man eine meßbare Tiefe der Schicht nachweisen, welche die Ionen enthält, und aus der man sie mittels eines elektrischen Feldes extrahieren könnte. Diese eigenartige Verteilung der Ionisierung erklärt die Schwierigkeit, Sättigung zu erhalten. Die von BLANC (vgl. S. 6) am Phosphor beobachteten Erscheinungen sind etwas Analoges; allerdings kommt hier die Ggw. geladener Dämpfe komplizierend hinzu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1298—99. [15/5.*].) BUGGE.

Hermann Rohmann, *Messung von Kapazitätsänderungen mit schnellen Schwingungen, angewandt auf die Vergleichung der Dielektrizitätskonstanten der Gase.* Der Vf. hat das von MANDELSTAM und PAPALEXI (Ann. der Physik [4] **33**. 490) angegebene Kurzschlußringdynamometer dazu benutzt, um Kapazitätsänderungen in mit Gasen gefüllten Kondensatoren mittels schneller Schwingungen zu messen. Dadurch konnte er eine Methode zur Best. der Dielektrizitätskonstante ε von Gasen ausarbeiten, die zu den folgenden Werten führte:

	ε	n^2		ε	n^2
Kohlendioxyd . .	1,000989	1,000898	*Stickoxydul* . .	1,001129	1,001032
Wasserstoff . . .	1,000292	1,000272	*Sauerstoff* . . .	1,0000547	1,000539
Stickstoff	1,000606	1,00058			

Die zweite Kolumne enthält die Quadrate der Brechungsexponenten. Die Übereinstimmung ist mit Ausnahme der leicht kondensierbaren Gase CO_2 u. N_2O gut; hier übersteigt sie aber zweifellos die Versuchfehler. (Ann. der Physik [4] **34**. 979—1902. 9/5. [15/2.] Straßburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

V. Kohlschütter, *Chemische Wirkungen von Kanalstrahlen.* Die Abhandlung von V. DECHEND und HAMMER (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 235; C. **1911**. I. 1401) veranlaßt den Vf. zu einer vorläufigen Veröffentlichung seiner zahlreichen Verss. über die chemische Wirkung von Kanalstrahlen. Die Kanalstrahlen wurden in verschiedenen möglichst reinen Gasen erzeugt und fielen durch eine Blende auf einen Teller, der die zu untersuchende Substanz enthielt. Zur Verwendung kamen Metalle, leitende Metallverbb. und auch geschm. Salze, die alle auch als Kathoden verwendet werden konnten. Der Effekt war qualitativ der gleiche, wenn der betreffende Stoff als Kathode oder als Ziel für die Kanalstrahlen benutzt wurde, doch trat er im ersteren Falle nach viel kürzere Zeit auf. Die beobachteten Rkk. unterschieden sich nie von den auch auf anderem Wege zu erzielenden Zerss. oder Vereinigungen. Eine typische Kanalstrahlreaktion wurde nie beobachtet. Zweifellos wird aber die Rk. durch den Stoß der Kanalstrahlen eingeleitet. Metalle werden zerstäubt, Verbb. teils zerstäubt, teils zersetzt; häufig tritt auch eine Rk. mit dem Gasinhalt der Röhre ein. Von den zahlreichen Einzelbeobachtungen seien nur die folgenden hervorgehoben: Alkalichloride werden zu freiem Alkalimetall zersetzt, Natriummetaphosphat gibt ein Phosphid, Cyankalium wird vollständig zersetzt; aus Glas wird durch den Anprall des zerstäubten Aluminiums Silicium abgeschieden. Silbersulfid und Kupferoxyd werden auch bei völliger Abwesenheit von Wasserstoff reduziert. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 393—98. 15/5. [2/4.] Bern.) SACKUR.

H. Baerwald, *Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen.* Trotz mehrfacher Verss. ist es bisher noch nicht gelungen, festzustellen, welcher Natur die Träger der Spektralserien sind. Um zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern, untersucht der Vf. den Einfluß eines Magnetfeldes auf den Dopplereffekt bei den Kanalstrahlen in *Wasserstoff.* Die Einzelheiten der Methode bieten im wesentlichen nur physikalisches Interesse. Aus den Ergebnissen kann nur der sichere Schluß gezogen werden, daß die Träger der Serie nicht positive Teilchen sind. Wahrscheinlich geht die Linienemission von neutralen Teilchen aus, wie es schon W. WIEN angenommen hat. (Ann. der Physik [4] **30**. 349; C. **1909**. II. 2117.) (Ann. der Physik [4] **34**. 883—906. 9/5. [10/2.] Würzburg. Physik. Inst d. Univ.) SACKUR.

W. Herz, *Über Racemisierungsgeschwindigkeiten.* J. GADAMER (Arch. der Pharm. **239**. 294; C. **1901**. II. 128) hat die Veränderung des optischen Drehungswinkels gemessen, die Hyoscyamin und Scopolamin bei Ggw. von Basen erleiden. Es tritt hierbei eine Racemisierung der beiden Alkaloide ein, deren Geschwindigkeit von W. HERZ aus den GADAMERschen Zahlen berechnet wird. Die kinetische Racemisierungsgleichung hat die Form $K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-2x}$, wenn a die Anfangskonzentration und x die umgewandelte Menge bedeutet. Die *Racemisierungskonstante des Hyoscyamins* bei 5° durch NaOH ergab sich zu $6{,}5 \cdot 10^{-3}$, die des Hyoscyamins durch Tropin zu $2{,}2 \cdot 10^{-2}$, die des *Scopolamins* bei 2—4° durch NaOH zu 0,77, und die des Scopolamins durch Tropin zu $1{,}9 \cdot 10^{-2}$. Die GADAMERsche Anordnung bietet eine bequeme Methode zur *Messung von Hydroxylionkonzentrationen.* (Jahresbericht d. Schlesischen Gesellschaft f. vaterländische Kultur **1911**. Sep. vom Vf. [24/5.*].) MEYER.

J. A. Le Bel, *Bemerkung zur Waldenschen Umkehrung.* Vf. zeigt, daß die WALDENsche Umkehrung nicht im Widerspruch mit den Grundprinzipien der Stereochemie steht, sondern daß der bei der Substitution stattfindende Platzwechsel aus der Störung des molekularen Gleichgewichts erklärbar ist. Er erläutert seine Ansicht am Tetraedermodell. (Journ. de Chim. physique **9**. 323—24. 20/5. [4/2.] Paris.) LÖB.

L. Décombe, *Über eine physikalische Interpretierung der nicht kompensierten Wärme.* Jede Deformierung des *Atoms*, die mit endlicher Geschwindigkeit vor sich geht, ist begleitet von einer Wärmeentw., die proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der Atomdeformierung ist. Stets ist der Verlust eines *Elektrons* mit der Entw. von SIEMENSscher Wärme verbunden. Das Auftreten von SIEMENSscher Wärme ist eine Erscheinung von allgemeiner Bedeutung; man kann sie geradezu identifizieren mit der nicht kompensierten Wärme der Thermodynamik. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1300—2. [15/5.*].) BUGGE.

Hugo Dubovitz, *Über die Destillation von schwer siedenden Substanzen.* Vf. bespricht besonders die Dest. mit überhitztem H_2O-Dampf und entwickelt eine Gleichung: $\frac{M_2 P_2}{M_1 P_1} = a$ [M_1 = Molekulargewicht der niederiger sd. Substanz (in der Regel W.), ihr Dampfdruck P_1, die korrespondierenden Daten der höher sd. Substanz M_2 und P_2], mit deren Hilfe sich die *Dampfspannungen von schwer sd. Substanzen* bestimmen lassen. Verss. über die Dest. einer bisulfurierten Knochenfettfettsäure ergaben, daß der Dampfdruck der *Fettsäuren* auch bei hoher Temp. (263—302°) sehr gering ist, z. B. nur etwa 30—60 mm beträgt. Da die Fettsäuren Gemische mehrerer SS. sind, destillieren sie in geringem Maße fraktioniert. Die

SS. von niedrigerem Molekulargewicht sind in den ersten Anteilen enthalten. Die ersten und letzten Fraktionen sind fast völlig homogen und amorph; die ersten enthalten überwiegend viel Palmitin-, die letzten viel Stearinsäure; das Gemisch nahezu gleicher Mengen dieser SS. ist krystallinisch. Ist eine Substanz in W. l., so ist der Dampfdruck der so entstandenen Lsg. kleiner als die Summe der Dampfdrucke der Komponenten; die Dest. ist dann unvorteilhaft. Hochsd. Substanzen, wie *Glycerin*, destilliert man zweckmäßig im Vakuum mit überhitztem H_2O-Dampf. Bei 187° Temp. der Dest. u. einem Dampfdruck von 50 mm im Destillierapp. enthielt das Destillat 35,09% W. u. 64,91% Glycerin; der Dampfdruck des *Glycerins* berechnet sich bei 187° zu 4,78 mm. Bei acidifizierten Fettsäuren empfiehlt sich die Dest. im Vakuum mit überhitztem H_2O-Dampf von nicht zu hoher Temp. (Seifensieder-Ztg. **38**. 529—30. 17/5. u. 575—76. 24/5. Budapest.) ROTH-Cöthen.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Anorganische Experimentalchemie.* Bericht über die wichtigsten Ergebnisse im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 913—23. 19/5. 961—68. 26/5.) BLOCH.

Taurel und Griffet, *Über die Bestimmung des Anteils an sublimiertem Schwefel in einem Gemisch von verschiedenen Schwefelsorten.* Die Best. beruht darauf, die Probe von sublimiertem S (Schwefelblumen) mit CS_2 zu extrahieren, wobei sich der krystallisierte Schwefel auflöst u. den amorphen (Schwefelblumen) zurückläßt, der seine Häutchenform u. Dimensionen beibehält. Die Beständigkeit dieser Form u. Dimensionen gibt die Möglichkeit, den Anteil Schwefelblumen in einem Gemisch von sublimiertem u. gepulvertem Schwefel mit einer für Handelszwecke genügend großen Genauigkeit zu bestimmen. In Zentrifugenröhrchen von gleichen Dimensionen bringt man je 35 ccm PAe. (in welchem S nicht merklich l. ist) u. 35 ccm CS_2, trägt in jedes 15 ccm der Probe ein, schüttelt jedes langsam unter Verschluß mit dem Finger und ohne Erschütterung zur Zerkleinerung der Kügelchen, zentrifugiert 10 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von 1500—1800 Touren und liest nach einiger Zeit das Volumen des zurückgebliebenen Schwefels ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1182—83. [1/5.*].) BLOCH.

K. Drucker, *Das Dissoziationsschema der Schwefelsäure und die Beweglichkeit des Hydrosulfations.* Trotz mehrfacher Experimentalunterss. ist die Frage nach der Dissoziation der Schwefelsäure noch nicht geklärt. Der Vf. verwendet für seine Berechnung der Dissoziationskonstanten der 2. Dissoziationsstufe nach der Gleichung: $HSO_4' = H^{\cdot} + SO_4''$ sowohl die in der Literatur vorliegenden Beobachtungen, wie auch eigene Messungen über die Gefrierpunktserniedrigungen von Lsgg. des *sauren Natriumsulfats* und Potentialmessungen an Wasserstoffelelektroden in Lsgg. von Schwefelsäure und Natriumhydrosulfat. Die eingehende Diskussion des gesamten Materials ist im Referat nicht wiederzugeben; sie führt zu folgenden Schlüssen: In sehr verd. Schwefelsäure ist die Dissoziation nach der Gleichung:

$$H_2SO_4 = H^{\cdot} + HSO_4'$$

etwa ebenso groß wie die Spaltung der HCl, desgleichen die des $NaHSO_4$ so groß wie die des NaCl. Die Dissoziationskonstante der 2. Stufe beträgt bei 25° $k_2 = 0{,}017$, die Beweglichkeit des Hydrosulfations 39 bei 25° u. 33 bei 18°. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 398—403. 15/5. [4/4.] Leipzig.) SACKUR.

A. C. Vournasos, *Darstellung gewisser Nitride durch Reduktion der Alkalicyanide.* Trockenes, gasförmiges Cyan wird durch fein pulverisiertes, amorphes

Bor oder metallisches Al bei höherer Temp. (von 750° ab) teilweise in folgendem Sinne: $CN + B = BN + C$; $CN + Al = AlN + C$ zers. Auch HCN erfährt bei 750° in Ggw. von B oder Al eine analoge Zers. in Nitrid, freien Kohlenstoff und H, doch verlaufen diese Rkk. nur sehr unvollständig. Die Alkalicyanide werden dagegen durch B, Al und einige Metalle der seltenen Erden quantitativ gemäß der Gleichung: $KCN + M''' = M'''N + C + K$ reduziert. Die Reduktionsmittel müssen in pulverisiertem Zustande angewandt werden, auch dürfen sie bei der Reaktionstemp. nicht geschmolzen sein, was z. B. beim Indium, Gallium und Thallium der Fall ist, deren Nitride sich infolgedessen auf diesem Wege nicht darstellen lassen. Realisierbar ist die obige Rk. nur mit Bor, Al, Ce u. La, nicht aber mit Sb, Bi, Vd, As und Niobium, ebensowenig mit Na, Ag, Mg, Zn, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Sn und Si.

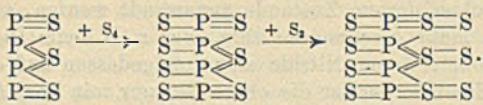
Zur Darst. des *Bornitrids*, BN, überschichtet man 5 Teile pulverisiertes, amorphes, möglichst Mg-freies, zuvor bei 110° getrocknetes Bor in einem Porzellantiegel mit 100 Tln. geschmolzenem KCN in Form kleiner Stückchen und erhitzt die M. im gut verschlossenen Tiegel auf 650°. Um eine Einw. des bei der Rk. entstehenden, sich sofort zu Oxyd oxydierenden Kaliums auf das gebildete Nitrid möglichst zu verhüten, wendet man den obigen großen KCN-Überschuß an. Man laugt die erkaltete Masse mit w. W. aus, wäscht den Rückstand mit k. W. nach, trocknet ihn und befreit ihn vom beigemengten freien Kohlenstoff durch gelindes, vorsichtiges Erhitzen an der Luft, bis der Kohlenstoff völlig verbrannt ist. Schließlich wäscht man den weißen Rückstand von Bornitrid zur Entfernung von Spuren von Borsäureanhydrid mit k. W. Das reine Bornitrid ist ein weißes Pulver, welches durch h. W. nur schwer, durch k. W. äußerst langsam zers. wird. — Das in analoger Weise dargestellte *Aluminiumnitrid*, AlN, ist ein amorphes, gelbliches Pulver, welches durch Alkalien und Mineralsäuren leicht zers. wird.

Metallisches Ce und La reduzieren die schm. Alkalicyanide ebenfalls zum korrespondierenden *Cernitrid*, CeN, bezw. *Lanthannitrid*, LaN, doch sind dieselben derart leicht zersetzlich, daß sie vom beigemengten freien Kohlenstoff nicht durch Erhitzen befreit werden können, sondern mechanisch von ihm getrennt werden müssen. Diese beiden Nitride sind weiße, amorphe Pulver, welche durch h. W. leicht unter Entw. von NH_3 zers. werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 506 bis 512. 5/6. Athen. Chem. Inst. d. Polytechn.) DÜSTERBEHN.

J. Mai, *Über Schwefelphosphorverbindungen.* (Vgl. MAI, SCHAFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 870; C. **1903**. I. 950.) Das leicht zugängliche technische Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, bietet bei seiner Verwendung zur Darst. schwefelreicherer Phosphorverbb. die Annehmlichkeit, daß bei der Löslichkeit der Ausgangsmaterialien Schwefel und Sesquisulfid in CS_2 oder Benzol die Komponenten dem Reaktionsprod. leicht entzogen werden können. Die Verss. haben zweifellos dargetan, daß auch auf diesem Wege, wie bei den Aufklärungsarbeiten anderer Autoren, nur die Verbb. P_4S_7 oder P_4S_{10} zu erhalten sind. Im *Naphthalin* fand der Vf. ein Medium, welches gestattet, die höheren Phosphorsulfide direkt krystallisiert zu erhalten; fl. Naphthalin l. Sesquisulfid und S in großen Mengen auf und bei 175—180° (am besten im CO_2-Strom) verbinden sich die beiden Komponenten, wobei sich meist sofort die *Verb.* P_4S_7 ausscheidet, während das leichter l. P_4S_{10} manchmal erst beim Erkalten krystallisiert. — Im Original ist die Darst. der Verbb. durch direktes Erhitzen der Komponenten (P_4S_7), durch Erhitzen mit Naphthalin (P_4S_7 und P_4S_{10}) oder mit Benzol bei 180° oder mit Xylol und etwas Jod (P_4S_7) oder mit Cumol (P_4S_7 u. P_4S_{10}) angegeben, ferner die Überführung von P_4S_7 in Naphthalin mit S in P_4S_{10}. Für die Darst. von P_4S_7 in Naphthalin ist ein solcher Überschuß von S anzuwenden, daß eigentlich P_3S_5 entstehen müßte. Die Entfernung des Naphthalins

geschieht noch vor dem Erstarren durch CS_2. — Verss. zur Darst. von P_4S_5 oder eines Hypersulfids führten ebenfalls nur zu den Verbb. P_4S_7 und P_4S_{10}.

Bezüglich der Konstitution und B. dieser Verbb. bemerkt der Vf., daß im Sesquisulfid der Phosphor am einfachsten drei- und der Schwefel vierwertig anzunehmen ist. Dann könnten die P-Atome je 1 S addieren und die drei ursprünglichen S-Atome noch 3 S aufnehmen:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1229—33. 20/5. [24/4.] Anorg. Lab. Univ. Bern.) BLOCH.

Ed. Chauvenet, *Über die Einwirkung von Phosgen auf die künstlichen und natürlichen Metallsulfide.* Ähnlich wie auf Oxyde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 87; C. **1911**. I. 706) wirkt *Carbonylchlorid* (Phosgen, Kohlenoxychlorid) *auf Sulfide.* Die Einw. erfolgt nach der Gleichung $MS + COCl_2 = MCl_2 + COS$ (Methode zur *Darst. von Kohlenoxysulfid*). Ist die Grenztemp. erreicht, so erfolgt die Rk. fast augenblicklich, was sich teils durch Erscheinen eines Chloridsublimats, teils durch Farbenänderung bemerkbar macht. In dieser Weise wurde aus künstlichem Sb_2S_3 bei 300° $SbCl_3$ dargestellt, aus Bi_2S_3, HgS, PbS und FeS_2 bei 350° $BiCl_3$, $HgCl_2$, $PbCl_2$ und $FeCl_3$, aus BaS, ZnS und CdS bei 400° $BaCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, aus CuS, MnS und NiS bei 450° $CuCl_2$, $MnCl_2$ und $NiCl_2$. Die Zers. der Sulfide durch $COCl_2$ verläuft weniger exothermisch als die Umwandlung der Oxyde in die Chloride. — Von natürlichen Sulfiden gaben Galenit, Blende, Bournonit und Zinnober immer zufriedenstellende Resultate. — Die Analyse einer Blende, welche neben ZnS die Sulfide von Fe u. Cu und Spuren von Arsen- u. Antimonsulfid enthielt, verlief so, daß bei einer Temp. des Rohres von etwa 500° sich sofort $FeCl_3$ bildete und an den kälteren Teilen des Rohres gemischt mit $AsCl_3$ und $SbCl_3$ niederschlug; die Chloride von Cu und Zn blieben im Schiffchen.

Kohlenoxychlorid führt also die Sulfide vollständig in die wasserfreien Chloride über, und man kann auf diese Rk. ein bequemes Verf. zum Aufschluß und zur Best. natürlicher Sulfide gründen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1250—52. [8/5.*].) BLOCH.

E. Dittler, *Über die Wärmeabsorption in Silicatschmelzen.* Vf. fügt zu den bereits an anderer Stelle (Ztschr. f. anorg. Ch. **69**. 273; C. **1911**. I. 790) veröffentlichten Ergebnissen hinzu, daß die Kombination der thermischen und optischen Methode zeigt, wie schon wenige Grad oberhalb des Gleichgewichtspunktes, bei welchem die optische Methode Krystalle und Schmelze nebeneinander zu beobachten gestattet, die Umwandlung in die Glasphase von statten geht, wenn nur für genügende Feinkörnigkeit und lange Erhitzungsdauer gesorgt wird. Die geringe Schmelzgeschwindigkeit der Feldspäte macht namentlich langes Erhitzen notwendig, wenn sie vollständig amorph erhalten werden sollen. Die Feldspäte unterscheiden sich scharf von den Metallen und Metallegierungen, indem bei ihnen erst mit abnehmender Viscosität, also vergrößerter Schmelzgeschwindigkeit die Wärmetönung bemerkbar wird, in der Nähe der Gleichgewichtstemp. aber wegen der großen Zähigkeit der Schmelze mit dem Thermoelement nicht beobachtet werden kann. Der Begriff der latenten Schmelzwärme verliert also bei sehr viscosen Silicaten seinen eindeutig bestimmten Sinn und darf nicht zur Schmelzpunktsbest. herangezogen werden. Ob bei jenen Tempp., bei denen Wärmeabsorption in den Schmelzen auftritt, noch Krystalle in denselben vorhanden sind oder nicht, hängt

von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab, bei rascher Temperatursteigerung ist krystallisierter Anorthit noch bei 1460° nachweisbar. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **29**. 506—17.) ETZOLD.

Louis Hackspill, *Darstellung der Alkalimetalle.* Vf. hat seine Methode zur *Darst. des Rubidiums* u. *Caesiums* aus den Chloriden dieser Metalle u. Ca (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 106; C. **1905**. II. 534) in folgender Weise abgeändert: An eine 30—35 cm lange u. 2,5—3 cm weite, an einem Ende geschlossene Röhre aus gewöhnlichem weißem oder Jenaer Glas schm. man, in der Mitte etwas geneigt, eine engere, 15—20 cm lange Röhre an, die in einer Entfernung von 10 cm von ihrem geschlossenen Ende eine Einschnürung besitzt. In diesen App., der im Original abgebildet ist, bringt man das sich in einer eisernen Röhre von 12—15 cm Länge befindliche, innige Gemisch von Chlorid und Ca. Das äußere Ende der eisernen Röhre ist durch eine eiserne Scheibe, die nicht angelötet zu sein braucht, verschlossen, u. zwischen der eisernen Röhre u. der Glasröhre soll nicht mehr als 2 mm Spielraum sein. Man bringt den App. jetzt mit einer Vakuumpumpe, die ein Vakuum von mindestens 0,01 mm zu erzeugen vermag, in Verb. u. erhitzt ihn langsam auf elektrischem Wege. Als elektrischen Ofen benutzt man am besten eine nahtlose eiserne Röhre von 40 cm Länge, 30—35 mm Weite und 1 mm Dicke, die man mit Asbestpapier bekleidet. Letzteres umwickelt man spiralförmig mit einem 0,7 mm dicken Nickeldraht, worauf man das Ganze mit mehreren Lagen Asbestpapier bedeckt. Zweckmäßig bringt man zwei getrennte parallele Nickeldrahtumwicklungen an, durch welche der Ofen 3 Widerstände im Verhältnis von 1, 2, 4 erhält. Geheizt wird durch einen Strom von 110 Volt.

Man schm. 20—30 g Chlorid in einem Pt-Tiegel, gießt die M. in einen h. Porzellanmörser aus, pulverisiert sie möglichst rasch u. mischt 24 CsCl mit 12 g Ca, bezw. 24 g RbCl mit 16 g Ca, bezw. 20 g KCl mit 20 g Ca. Den mit einem Stück Asbestpapier umwickelten App. bringt man bis auf 1—2 cm Entfernung von der seitlichen Röhre in den elektrischen Ofen, derart, daß die Röhre genau vertikal ist, u. erhitzt innerhalb 30—45 Minuten auf 320°, wo sich infolge einer Einw. von W. oder Calciumhydrat auf das Ca eine geringe Rk. bemerkbar macht. Nachdem das Vakuum wieder hergestellt ist, erhitzt man weiter bis auf 500°, wo das gebildete Alkalimetall in die vertikale Ansatzröhre abzutropfen beginnt. Das Erhitzen ist derart langsam zu steigern, daß 700° erst in 3—4 Stdn. erreicht werden. Mit Hilfe eines Bunsenbrenners leitet man das Alkalimetall in den unteren Teil der vertikalen Röhre u. schm. diesen ab. Eine Rektifikation des gewonnenen Alkalimetalls führt man in analoger Weise durch.

Zur Darst. des *Lithiums* ist der App. nicht verwendbar. Am besten erhitzt man nach dem Vorgange von GUNTZ das Gemisch von LiCl u. Ca in einer unten geschlossenen eisernen Röhre, deren anderes Ende durch einen Hartgummizylinder verschlossen ist. Eine Metallröhre in U-Form, welche von einem raschen Strom k. W. durchflossen wird, geht durch den Hartgummizylinder hindurch und reicht bis auf 4—5 cm an die reagierenden Substanzen heran. Bei Verwendung eines Ca-Überschusses erhält man auf diese Weise ein 3—4% Ca enthaltendes Li, während im umgekehrten Falle ein schwärzliches, vermutlich Subchlorid enthaltendes Li entsteht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 446—51. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Albert Atterberg, *Bariumsulfat — eine plastische Substanz.* Der Vf. hat früher (vgl. Chem.-Ztg. **34**. 369; C. **1910**. I. 1644) die *Definition des Plastizitätsbegriffes* so gegeben, daß plastisch in ihrem Verhalten zu W. diejenigen Stoffe sind, die bei einem die „Fließgrenze" nicht übersteigenden Wassergehalt sich zu Drähten ausrollen lassen. Für die quantitative Best. des Plastizitätsgrades wurden zwei

Wassergehaltsgrenzen aufgestellt, die „Fließgrenze“ u. die „Ausrollgrenze“. Plastische Stoffe sind plastisch formbar, da ihr Wassergehalt zwischen diesen beiden Grenzen liegt. Sind die Grenzen voneinander sehr entfernt, so ist der Stoff hochplastisch; fallen die Grenzen zusammen, so ist der Stoff nicht plastisch. *Bariumsulfat* ist nach obiger Definition ein plastischer Stoff. Für gewöhnliches, gefälltes $BaSO_4$ liegt die Fließgrenze bei 22 Tln. W. und die Ausrollgrenze bei 14 Tln. W. auf 100 Tle. Sulfat. Das $BaSO_4$ läßt sich somit bei Wassergehalten von 22—14 Tln. W. zu Drähten ausrollen; und die Plastizität ist mithin 8. Das Sulfat verhält sich also wie ein Ton der „zweiten Plastizitätsklasse“. Die „Klebegrenze“, d. h. die Grenze, da der Teig an Metallen zu kleben aufhört, liegt bei 19, daher zwischen den beiden anderen Grenzen wie bei den schwereren Tonen. Beim Austrocknen bekommt aber der Sulfatteig nicht die feste Konsistenz der schwereren Tone. — Die *Krystalle* des Schwerspats zeigen eine ausgeprägte *Spaltbarkeit.* Sie treten gern in platten Formen oder in Lamellen auf. Noch konstanter in Lamellen oder Schuppen treten auf die Mineralien Kaolinit, Kali-, Magnesiaglimmer u. Talk. Diese sind sämtlich stark plastisch, wenn sie so fein gemahlen und geschlämmt werden, daß die Größe der Teilchen 0,002 mm nicht übersteigt. Teilchengröße des $BaSO_4$ 0,0002—0,0016 mm. Quarz, Feldspat u. Kalkspat zeigen bei derartig feiner Verteilung keine plastischen Eigenschaften. — Es ist daher die platte oder schuppige Form der kleinsten Teilchen, welche den Stoffen Plastizität verleiht. In den nordeuropäischen Tonen ist es feinstes Glimmer-, in südlichen Tonen feinstes Kaolinitmehl, das den *Tonen Plastizität* gibt. (Ztschr. f. angew. Ch. **24.** 928—29. 19/5. [13/4.] Kalmar.) BLOCH.

Robert Cohn, *Plastisches Calciumfluorid.* (Vgl. ATTERBERG, vorst. Ref.) Auch *Calciumfluorid* ist ein *plastischer Stoff.* Fällt man es derart, daß man zu einer stark verd. wss. Flußsäurelsg. in W. aufgeschlämmten Ätzkalk oder $CaCO_3$ hinzugibt, so bildet es eine weiche, zerfließliche M. Saugt man dieselbe ab u. pulvert sie, nachdem sie durch Liegen an der Luft oder auch durch schwaches Erwärmen getrocknet ist, so läßt sich das Pulver bei einem Zusatz von 20—25% W. zu Draht ausrollen, während es bei einem höheren Wassergehalt von ca. 30% zerfließt. Der Grund für die Plastizität dürfte wie beim $BaSO_4$ auf der vollkommenen Spaltbarkeit beruhen. (Ztschr. f. angew. Ch. **24.** 1209. 30/6. [2/6.] Berlin.) BLOCH.

Camille Matignon, *Über die Gegenwart von Zinknitrid im Zinkstaub und käuflichen Zink.* Nach den Beobachtungen des Vfs. scheint Zinknitrid in allen Proben von käuflichem Zinkstaub zu existieren. Gefunden wurden Mengen von 0,16—0,42%; ein im Laboratorium unter gewissen, für die B. von Nitrid günstigen Bedingungen dargestellter Zinkstaub enthielt 1,20% Zn_3N_2. Auch in gewissen Sorten von käuflichem Zink ist Zinknitrid enthalten, indessen stets in außerordentlich geringen Mengen. Zinkweiß enthält kein Zinknitrid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152.** 1309—12. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

James Strachan, *Notiz über die katalytische Wirkung von Kupferoxyd.* Vf. hat dieselbe Beobachtung wie MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **149.** 924; **150.** 728; **152.** 194; C. **1910.** I. 211. 1817; **1911.** I. 796) gemacht, daß mit Luft gemischtes Gas flammenlos in einem Bunsenbrenner verbrennt, wenn ein zur Rotglut erhitzter Kupferdraht in den Brenner gebracht wird. Der Vorgang ist ein katalytischer und beruht auf den schnell sich ändernden Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Eine auf Asbest niedergeschlagene äußerst dünne Schicht von CuO erzeugt, erhitzt und in ein Gasgemisch gebracht, dieselbe Erscheinung der *Oberflächenverbrennung.* Ein Gemisch von $H_2 + O_2$ wird durch das erhitzte Asbest-

kupferoxyd entzündet. Ein über eine Flasche mit kochendem Methylalkohol gehaltenes erhitztes Stück Asbestkupferoxyd wird sehr schnell hell rotglühend und oxydiert den Alkohol sofort unter eigener Reduktion. Da nach den Unterss. SABATIERS (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 26; C. **1909**. I. 506) auch andere Oxyde, z. B. Fe_2O_3, ähnliche katalytische Vorgänge auszulösen vermögen, so ist bei Gebrauch der Sicherheitslampen in den Bergwerken eine zu heiße Flamme zu vermeiden. (Chem. News **103**. 241—42. 26/5. Chem. Lab. Ballyclare, Co. Autrim.) STEINHORST.

Pierre Jolibois und **Eugène L. Dupuy**, *Über die bestimmten Verbindungen von Arsen und Zinn.* Nach JOLIBOIS vereinigen sich P und Sn im Verhältnis der Verbb. Sn_4P_3 und SnP. Vff. haben in analoger Weise bekannte Mengen von As und Sn im Rohr auf 650° erhitzt, die Oberfläche des so erhaltenen Regulus poliert, mit $FeCl_3$-Lsg. behandelt und u. Mk. untersucht. Es ergab sich, daß nur die *Verbb.* Sn_4As_3 und SnAs existieren. Unterwirft man eine Schmelze mit 7% As der Elektrolyse, indem man die Legierung als l. Anode und $FeCl_2$ als Elektrolyten benutzt, so erhält man die Verb. Sn_4As_3 in Form von Krystallen, D°. 6,31, l. in h. konz. Alkalilaugen, wird von HCl, HNO_3 und H_2SO_4 angegriffen. Die Verb. SnAs besitzt ähnliche chemische Eigenschaften, indessen gelang es nicht, dieselbe zu isolieren. Die in den Legierungen mit mehr als 50% As auftretenden großen Krystalle bestehen aus freiem As. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1312—14. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

N. Baar, *Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel, des Mangans mit Thallium und des Calciums mit Magnesium, Thallium, Blei, Kupfer und Silber.* (Vgl. DOŃSKI, Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 185; C. **1908**. I. 1035; TAMARU, Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 81; C. **1909**. I. 1688.) *Mo-Ni.* 99%ig. Mo stellte sich Vf. aluminothermisch in mit MgO ausgekleideten Hessischen Tiegeln aus MoO_2, das durch Reduktion von MoO_3 mit H_2 gewonnen war, her, und trug dieses in geschmolzenes Ni, welches im H_2-Strom auf 1800° erhitzt war, ein. Die thermische Analyse mit je 20 g der Legierungen ergab die Existenz einer Verb. MoNi, welche sich bei 1345° aus Mo und Schmelze mit 54% Mo bildet und bei 1297° und 49,5% Mo mit Ni-Mischkrystallen eutektisch krystallisiert, sowie einer Mischkrystallreihe von 0 bis 33% Mo. — *Mn-Tl.* Vf. stellte sich 98,78%ig. *Mangan* (sehr spröde, silberweiß, stark glänzend) aluminothermisch ähnlich wie das Mo aus Manganoxydoxydul von KAHLBAUM her, welches zuvor mit h. W. ausgelaugt wurde, da es sulfathaltig (1,5% S) war; die Rk. vollzieht sich nur dann vollständig, wenn alle Materialien vorher sorgfältig getrocknet sind. Der F. des Mn, 1209°, wird durch Zusatz von 5% Tl bis 1192° erniedrigt, während der des Tl, 303°, durch Mn-Zusatz sich nicht ändert. Mn u. Tl mischen sich im fl. Zustand bei 1200° nur von 94,6—100%, im festen nur von 98—100° Mn.

Die *Calciumlegierungen* wurden aus den Komponenten durch Zusammenschmelzen im elektrischen Ofen in einem H_2-Strom hergestellt. Die Heftigkeit der Rk., welche mit wachsendem Atomgewicht des Metalles steigt, wurde durch rechtzeitiges Abstellen des elektrischen Heizstromes zu mildern gesucht. — *Mg-Ca.* Es tritt nur eine Verb. Mg_4Ca_3 (F. 715°) auf. Eutektikum [Mg + Mg_4Ca_3] 514° u. 18,7% Ca; [Mg_4Ca_3 + Ca] 446° und 78,7% Ca. Mg wird durch den Ca-Zusatz brüchig. Auf W. geworfen, entwickeln die Legierungen, mit Ausnahme der Verb., welche nur träge auf W. wirkt, heftig H_2. — *Ca-Tl.* (Vgl. DOŃSKI.) Es existieren 3 Verbb., TlCa (F. 969°), Tl_4Ca_3 und Tl_3Ca (F. 527°). Das Eutektikum [Tl_4Ca_3 + Tl_3Ca] 525° fällt praktisch mit dem F. der Verb. Tl_3Ca zusammen. Tl_4Ca_3 bildet sich bei 555° aus Tl_3Ca und Schmelze der Zus. 8% Ca. Ferner kommen 3 Reihen Mischkrystalle vor: 0—3, 50—59 u. 91—100 At.-% Ca; Eutektikum der Mischkrystalle 59 u. 91 At.-% Ca bei 692° und ca. 75 At.-% Ca. Beim Abkühlen der Legierungen

von 85—94,3 At.-% Ca wurde bei 540° noch ein Haltepunkt beobachtet, der auf einen Zerfall des Mischkrystalles mit 91 At.-% Ca (unter Abscheidung von Ca) hinzuweisen scheint. Alle Ca-Tl-Legierungen zeichnen sich durch große Unbeständigkeit an der Luft aus u. sind von 30—55% härter als Tl. Ca-reichere Legierungen sind sehr brüchig. — *Ca-Pb.* (Vgl. Doński.) Es treten 3 Verbb., $PbCa_2$ (F. 1105°), PbCa (F. 950°) und Pb_3Ca (F. 649°) auf, ferner 2 Reihen Mischkrystalle von 25—28 und 66,6—77,5 At.-% Ca. Eutektikum [Mischkrystall 28 At.-% Ca + PbCa] 634° und 36,2 At.-% Ca; [Mischkrystall 77 At.-% Ca + Ca] 700° u. 89 At.-% Ca. Das Eutektikum [PbCa + $PbCa_2$] bei 950° fällt mit dem F. von PbCa praktisch zusammen. Die Pb-Ca-Legierungen zerfallen an der Luft zu einem tiefschwarzen Pulver.

Ca-Cu. Es tritt nur eine Verb. Cu_4Ca (F. 933°) auf, außerdem zwei Reihen Mischkrystalle von 10,5—13,7 u. 56—100% Ca. Eutektikum [Cu + Mischkrystall 5% Ca] 910° und 5,7% Ca; [Cu_4Ca + Mischkrystall 56% Ca] 560° und 38% Ca. Der Mischkrystall 56% Ca zerfällt beim Abkühlen bei 480° in Cu_4Ca und Mischkrystalle mit 70% Ca; ebenso zerfallen die Mischkrystalle 70—100% Ca in Ca u. den Krystall mit 70% Ca; der letztere kann daher auch als eine Verb. $CuCa_4$ aufgefaßt werden. Legierungen von 0—8% Ca sind gegen W. beständig, haben die Farbe des Cu und sind härter als dieses. Die übrigen sind sehr brüchig, zersetzen W., laufen je nach dem Ca_2-Gehalt mehr oder weniger schnell an der Luft an und zerfallen in 2—3 Stdn. zu Pulver (messinggelb bis 35% Ca, grau bei mehr Ca). — *Ag-Ca.* Es treten fünf Verbb. Ag_4Ca, Ag_3Ca (F. 726°), Ag_2Ca (F. 596°), AgCa (F. ca. 657°) und $AgCa_2$ (? F. 552°) auf, ferner Mischkrystall von 50—70,5 At.-% Ca. Die Mischkrystalle von 50—66,6 At.-% Ca zerfallen zwischen 530 u. 552° (die Temp. steigt mit dem Ca-Gehalt) in AgCa und $AgCa_2$. Eutektikum [Ca + Mischkrystall 70,5 At.-% Ca] 470° und ca. 80 At.-% Ca; [AgCa + Ag_2Ca] 545° und 39,4 At.-% Ca; [Ag + Ag_4Ca] 650° u. 13,5 At.-% Ca. Ag_4Ca bildet sich bei 683° aus Ag_3Ca und Schmelze der Zus. 15,6 At.-% Ca. Das Eutektikum [Ag_3Ca + Ag_2Ca] fällt praktisch mit dem F. von Ag_2Ca zusammen. Durch den Ca-Zusatz wird die Härte des Ag etwas erhöht und die Duktilität desselben vermindert. Die Sprödigkeit hat bei 47 At.-% Ca ein Maximum. Legierungen von 0—25 At.-% Ca wirken auf W. nicht, von 25—36% Ca nur schwach ein; die übrigen zersetzen W. leicht. Legierungen mit 40% und mehr Ca zerfallen an der Luft schnell zu einem grauen Pulver. (Ztschr f. anorg. Ch. **70**. 352—94. 15/5. [18/2.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) Groschuff.

Organische Chemie.

G. Darzens, *Neue Methode zur Esterifizierung der Alkohole durch die Halogenwasserstoffsäuren.* Läßt man auf einen Alkohol *Thionylchlorid* einwirken, so entsteht der entsprechende Schwefligsäureester gemäß der Gleichung:

$$2ROH + SOCl_2 \longrightarrow SO(OR)_2 + 2HCl.$$

Setzt man aber dem Alkohol die äquimolekulare Menge einer *tertiären Base* (B) zu, so erhält man glatt in einer Ausbeute von mindestens 95% den Chlorwasserstoffester: $ROH + SOCl_2 + B \longrightarrow RCl + SO_2 + B \cdot HCl$. Die Rk. ist allgemein anwendbar. Man mischt je ein Grammolekül des Alkohols und der tertiären Base (Dimethyl- oder Diäthylanilin, wenn der Alkohol in der Base l. ist, sonst Pyridin), läßt 125 g Thionylchlorid unter Kühlen mit fließendem W. hinzufließen, erhitzt nach 20—30 Minuten im Ölbade auf 80—110° bis zum Aufhören der SO_2-Entw., nimmt die M. mit W. auf und isoliert den Ester in üblicher Weise. Häufig ist es auch unnötig, für die Entw. der SO_2 durch genügend hohes Erhitzen zu sorgen.

Dargestellt wurden auf diese Weise aus Isoamylalkohol in Ggw. von Diäthylanilin *Isoamylchlorid*, aus Dichlorhydrin *Trichlorhydrin*, aus Phenyläthylalkohol *α-Chloräthylbenzol*, aus Zimtalkohol *Cinnamylchlorid*.

Aus *Thionylbromid* lassen sich in analoger Weise die Bromwasserstoffester darstellen. Für die direkte Darst. der korrespondierenden Jodide ist die Rk. nicht anwendbar, weil das Thionyljodid unbekannt ist, dagegen werden sich die Jodide durch doppelte Umsetzung aus den Chloriden gewinnen lassen. — Die Phenolgruppe läßt sich durch Thionylchlorid, bezw. -bromid nicht esterifizieren. Hexahydrophenol liefert in der Hauptsache Cyclohexen. — Eine Isomerisierung oder Umlagerung ist bei dieser Art der Esterifizierung nicht zu befürchten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1314—17. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun und **W. Sobecki**, *Über die Darstellung von Chlor- und Bromverbindungen aus organischen Basen.* Die Isolierung der nach dem von v. BRAUN (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3596; C. **1911**. I. 202) vielfach angewandten Imidhalogenspaltungsverf. entstehenden Halogenalkyle bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Trennung der Halogenverbb. und des gleichzeitig gebildeten Benzonitrils nur in wenigen Fällen durch fraktionierte Dest. möglich ist. Meist muß das Nitril chemisch durch Verseifung (im geschlossenen Rohr) entfernt werden. Wie die Vff. gefunden haben, läßt sich dieser Übelstand dadurch beseitigen, daß man die erhaltenen Gemische von Benzonitril und Chlorid (oder Bromid) in absol. alkoh. Lsg. mit HCl behandelt, den hierbei entstehenden salzsauren Benzimidoäthyläther mit Ä. ausfällt und das Chlorid (oder Bromid) durch Fraktionieren isoliert. — Die Verwendbarkeit des Imidhalogenspaltungsverf. für die Darst. von Halogenalkylen auch höherer KW-stoffreihen wird an der Überführung des n. Nonylamins, des n. Pentadecylamins, des n. Heptadecylamins und des Dodekamethylendiamins in die entsprechenden Chloride, bezw. Bromide gezeigt.

Die Reindarst. von Chloriden und Bromiden mittels der PINNERschen Rk. in der oben erwähnten Weise wird an einigen, schon aus früheren Verss. bekannten Gemischen beschrieben, so an dem aus Phenylbenzamid und PCl_5 erhaltenen Gemenge von Benzonitril und ε-Phenylamylchlorid (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2850; C. **1910**. II. 1808), an dem Gemisch von Benzonitril und 1,7-Dibromheptan aus Dibenzoylheptamethylendiamin und PBr_5 (v. BRAUN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2021; C. **1906**. II. 235) und dem Gemenge von Benzonitril und 1,5-Dichlorpentan aus Benzoylpiperidin und PCl_5. — Man erhält das Nonylbromid aus dem Octyljodid, wenn man das Jodid mit KCN kondensiert, das Nitril reduziert und das entstandene Nonylamin der Imidhalogenspaltung unterwirft. — *Nonylamin*, $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot NH_2$. Bei der Einw. von Na + A. auf das Pelargonsäurenitril, das man aus Octyljodid und KCN in sd. wss.-alkoh. Lsg. erhält. Kp. 201°; flüchtig mit Wasserdampf, zieht an der Luft W. und CO_2 an. Ist identisch mit der Base von HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 773), scheint aber von dem von PELOUZE und CAHOURS (Jahresber. **1863**. 529) isolierten, bei 190—192° sd. Nonylamin verschieden zu sein. — $C_{18}H_{44}NCl_6Pt$. Hellgelb; zers. sich bei 205—207°; kaum l. in h. W. — *Pikrat*, $C_9H_{27}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln, F. 111°; ll. in A. — *Benzoylverb.* $C_{16}H_{25}ON$. F. 49°; ll. in A. — *Nonylbromid*, $C_9H_{19}Br$. Man schm. Benzoylnonylamin mit PBr_5 zusammen, destilliert im Vakuum, setzt das mit W. behandelte Destillat mit A. und HCl um und fraktioniert. Angenehm riechende Fl., $Kp._9$ 91°. Gibt in äth. Lsg. mit Mg u. CO_2 *Octadecan*, $CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$, und *Caprinsäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. — *Octadecan*. F. 30°; Kp. 305—307°.

Pentadecylchlorid, $C_{15}H_{31}Cl$. Man destilliert Benzoylpentadecylamin (F. 78°) unter gewöhnlichem Druck und entfernt in dem Destillat nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorids das Benzonitril in der oben angegebenen Weise. Öl, $Kp._{10}$

168—171°. — *Pentadecylanilin*, $C_{15}H_{13}\cdot NH\cdot C_6H_5$ (LE SUEUR, Journ. Chem. Soc. London **97**. 2433; C. **1911**. I. 391). Aus Pentadecylchlorid und Anilin, F. 36°. — *Nitril der Margarinsäure*, $C_{17}H_{33}N$. Aus Cetyljodid und KCN in sd. wss.-alkoh. Lsg. Weiche Krystallmasse, F. 29°; Kp.$_{10}$ 208°. — *Heptadecylamin*, $C_{17}H_{35}\cdot NH_2$. Bei der Reduktion des eben beschriebenen Nitrils mittels Na + A. Krystalle, F. 48°; Kp. 322—324° (korr.). — *Heptadecylchlorid*, $C_{17}H_{35}Cl$. Aus der Benzoylverb. des Heptadecylamins und PCl_5 in der oben angegebenen Weise. Krystallmasse, F. 24°; Kp.$_{10}$ 192—195°. — *1,12-Dichlordodecan*, $C_{12}H_{24}Cl_2$. Neben geringen Mengen 12-Chlordodecylbenzamid bei der Dest. des Dibenzoyldodecamethylendiamins (1,12) (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4541; C. **1910**. I. 352) mit PCl_5 unter vermindertem Druck. Krystallmasse, F. 29°; Kp.$_{10}$ 170—172°. — *12-Chlordodecylbenzamid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_{12}\cdot Cl$. Blätter aus Ä. + Lg., F. 66°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1464—75. 17/6. [19/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. Pfeiffer, *Die Alkylverbindungen der Stannoreihe. I.* (Experimentell bearbeitet von **R. Prade** und **H. Rekate**.) Vff. haben im Anschluß an die Verss. von LÖWIG und FRANKLAND (LIEBIGS Ann. **84**. 320; **85**. 329 [1852 und 1853]) eine bequeme Methode zur Darst. von reinem Diäthylzinn ausgearbeitet, dieses in experimentelle Beziehung zu den Stannohalogeniden gebracht und so seine Konstitution sichergestellt. — Daß das Diäthylzinn als Äthylverb. der Stannoreihe aufzufassen ist, konnte vor allem durch die direkte Verwandlung des Zinnchlorürs in Diäthylzinn durch Einw. einer äth. Lsg. von Äthylmagnesiumbromid auf $SnCl_2$ im Wasserstoffstrome bei Wasserbadtemp. (nach Verss. von REKATE) gezeigt werden; in diesem Falle erhält man eine relativ reine Verb., wenn man einerseits einen großen Überschuß an Äthylmagnesiumbromid nimmt, andererseits durch Anwendung eines Überschusses an Mg dafür sorgt, daß die äth. Lsg. des Äthylmagnesiumchlorids möglichst wenig freies Äthylhalogenid enthält. — Aus Diäthylzinnchlorid erhält man das *Diäthylzinn*, $Sn(C_2H_5)_2$ (nach Verss. von PRADE), durch Reduktion in Ä. mit 4%ig. Natriumamalgam bei Siedetemp., wobei man durch die Fl. trockenen, durch Pyrogallol von beigemengtem O befreiten H leitet; um ein oxydfreies Prod. zu erhalten, muß die äth. Lsg. so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung gebracht werden; das aus Ä. im Vakuum erhaltene Diäthylzinn ist eine dickölige, fast geruchlose, ein wenig gelbstichige Fl., ganz chlorfrei, klar l. in Bzl., Lg. und Ä.; läßt sich nicht unzers. destillieren, selbst nicht bei 25 mm Druck; reduziert $AgNO_3$ sofort zu metallischem Silber. Läßt man die äth. Lsg. offen stehen, oder leitet man Luft hindurch, so scheidet sich bald ein in A., Ä. und W. unl., amorpher, weißer Nd. von *Diäthylzinnoxyd*, $(C_2H_5)_2SnO$, ab; das Diäthylzinn ist also typisch autoxydabel. Mit Br gibt das Diäthylzinn in Ä. *Diäthylzinnbromid*, $(C_2H_5)_2SnBr_2$, mit Cl und J analog das *Diäthylzinnchlorid* und *Diäthylzinnjodid*; im letzten Falle muß man die äth. Lsg. im Vakuum eindunsten, sonst entstehen basische Jodide, indem offenbar außer J auch O aufgenommen wird. Beim Erhitzen mit Jodäthyl im Rohr auf 140° entsteht das *Triäthylzinnjodid*, $(C_2H_5)_3Sn(J)\cdot C_2H_5$, das mit Anilin die Verb. $(C_2H_5)_3SnJ, 2\,C_6H_5\cdot NH_2$ vom F. 53—54° gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1269—74. 20/5. [1/5.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Efisio Mameli, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Chloressigsäuren in wässriger Lösung.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **39**. II. 579; C. **1910**. I. 905.) Im Gebiet der mehr als einfach n. Konzentrationen liegen bei SS. noch wenige Leitfähigkeitsbestimmungen vor. Die vorhandene Literatur wird zitiert. Die *Chloressigsäuren* sind bisher nur in verd. Lsg. untersucht; auch hierfür wird ein Literaturnachweis gegeben. An nichtwässerigen Lösungsmitteln sind bei diesen SS. die folgenden bei Leitfähigkeitsmessungen benutzt worden: *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Aceton*,

Ameisensäure, *HCN*, *Nitrobenzol*, SO_2, H_2SO_4. Über die D. der *Monochloressigsäure* liegt nur eine Unters. von KOHLRAUSCH und HALLWACHS, über die der beiden anderen SS. liegen nur gelegentliche Beobachtungen vor.

Vf. hat die Leitfähigkeiten und DD. bei 25° bestimmt und die Resultate in Tabellen und Kurven dargestellt. Die spezifische Leitfähigkeit der drei SS. ist eine Funktion ihrer Konzentration. Sie steigt schnell bis zu einem Gehalt von 15—20 Gewichtsprozenten der S. an, dann langsamer bis zum Maximum. Ist k'_{25} die spezifische Leitfähigkeit bei 25°, c die Konzentration in Gewichtsprozenten, m die molekulare Konzentration im Liter, so wird für $CH_2Cl—COOH$: $k'_{25} = 168,4$, $c = 19,7$, $m = 2,2$; für $CHCl_2—COOH$: $k'_{25} = 896,0$, $c = 21,6$, $m = 1,8$; für CCl_3COOH: $k'_{25} = 2500$, $c = 27,8$, $m = 2,0$. Der Betrag des Maximums wächst mit wachsendem Chlorgehalt des Moleküls. Die Leitfähigkeitskurven werden mit denjenigen für *HCl*, HNO_3, *HCOOH*, CH_3COOH, *Propion-* und *Buttersäure* zusammengestellt. Sie alle zeigen das bei den Chloressigsäuren erwähnte Maximum. Für HCl und HNO_3 steigen die Kurven vom Koordinatenanfang aus stärker an als für die Chloressigsäuren. Die dem Maximum der Leitfähigkeit entsprechende Molekularkonzentration ist bei HCl und HNO_3 größer als bei den organischen SS. mit Ausnahme von HCOOH. Bei den drei Chloressigsäuren stehen die mittleren Werte der Affinitätskoeffizienten in dem gleichen Verhältnis wie diejenigen der maximalen Leitfähigkeit. Die spezifischen Leitfähigkeiten von HCl und HNO_3 sind 2,33 mal größer, als man erwarten sollte, wenn diese Proportionalität auch für die anorganischen SS. gelten würde. Dieser Multiplikationsfaktor soll eine allgemeine Bedeutung haben. Die Ameisensäure nimmt auch hier eine Zwischenstellung zwischen anorganischen und organischen SS. ein. Der Unterschied soll nach einer Hypothese von G. ODDO darin begründet sein, daß anorganische SS. direkt, organische dagegen erst nach Addition von W. ionisiert werden. Stellt man die D.D. als Funktion der Konzentration dar, so entstehen Kurven von analogem Typus, die ihre konvexe Seite der Konzentrationsachse zukehren.

Experimenteller Teil. Die Leitfähigkeiten wurde nach KOHLRAUSCH mit Wechselstrom und Telephon bestimmt. Die Fll. befanden sich in zylindrischen Gefäßen mit kreisförmigen platinierten Elektroden im Innern eines *Thermostaten*. Die Kapazität wurde täglich mit einer $^1/_{10}$-n. KCl-Lsg. kontrolliert. Das Leitfähigkeitswasser wurde in üblicher Weise gereinigt; die SS. waren durch Dest. gereinigt. Die Lsgg. von Monochloressigsäure sind bisweilen opalescierend und wurden dann zu Leitfähigkeitsbestst. nicht benutzt. Für die von anderen Autoren gemessenen Leitfähigkeiten der SS., die mit den Chloressigsäuren verglichen wurden, waren Reduktionen nötig, wobei Vf. die benutzten Formeln angibt. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 294—319. 10/10. 1910. Pavia. Inst. für allgem. Chem. d. Univ.) BYK.

Marc Landau, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Milchsäure.* (Vgl. D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. d. l'Acad. des sciences **152.** 264; C. **1911.** I. 873.) Vf. hat Milchsäure und wss. Lsgg. dieser S. der Einw. einer Hg-Quarzlampe von 110 Volt und 3,5 Amp. in Entfernungen von 2—8 cm 10—200 Stdn. lang ausgesetzt, wobei die Temp. 30—50° nicht überstieg. Das sich entwickelnde Gas bestand zu 88—90% aus CO_2 und zu 7% aus CO, während die B. von O niemals beobachtet wurde. In der Fl. ließen sich nach beendigter Einw. A., Spuren von Brenztraubensäure und ein fuchsinschweflige S. violettrot färbender, TOLLENSsches Reagens in der Kälte reduzierender Körper in sehr geringer Menge nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152.** 1308—9. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen über die acyclischen Ketodisäuren. I.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1908.** II. 768.) Nachzutragen

ist folgendes: Der *Oxalbernsteinsäureester* kann durch Auflösen in Pottaschelsg. und Neutralisieren der Lsg. mit verd. SS. gereinigt werden: seine Dest. im Vakuum ist nur dann ausführbar, wenn kleine Mengen sehr rasch destilliert werden. $Kp._{12-13}$ 170—175° unter geringer Zers. Propyläther, $C_{15}H_{24}O_7$, $Kp._{13}$ 190—191°. — *α-Ketoglutarsäure*, $C_5H_6O_5$, F. 112—113°, ll. in W. und A., wl. in Ä.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grünlichgelb gefärbt. $C_5H_4O_6Cu$. Phenylhydrazon, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, schwach gelbliche Krystalle aus verd. Alkohol, F. 260° unter Zers. Semicarbazon, $C_6H_5O_5N_3$, Krystalle aus h. W., F. 220°. Oxim, $C_5H_7O_5N$, Krystalle aus h. W. oder Essigester, F. 140° unter Zers., liefert beim Kochen der wss. Lsg. CO_2, H_2O u. *Bernsteinsäuremononitril*, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. *Pyridazinoncarbonsäure*, $C_5H_6O_3N_2 + H_2O = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C} \cdot COOH$, aus der α-Ketoglutarsäure u. Hydrazinhydrat, farblose Prismen aus W., F. 197° unter Zers. α-Ketoglutarsäureäthylester, $C_8H_{14}O_5$, farblose Fl., $Kp._{13}$ 144°; Semicarbazon, $C_{10}H_{17}O_5N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 114°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 451—59. 20/5.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen über die acyclischen Ketodisäuren. II.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1908**. II. 768.) Nachzutragen ist folgendes: Der *α-Methyl-α'-oxalbernsteinsäureäthylester* ist l. in Alkalicarbonaten, durch Alkalien aber nicht direkt titrierbar; wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{19}H_{25}O_8N_3$, Krystalle aus verd. A. — *α,α'-Methyloxalbernsteinsäureester*, ein Nebenprod. des α-Methyl-α'-oxalbernsteinsäureesters, liefert bei der Dest., selbst im Vakuum, quantitativ *Propantricarbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_6$, $Kp._{16}$ 161°. Die korrespondierende freie S. krystallisiert aus Ä. + Bzl., F. 170° unter Zers., ll. in W., zl. in Ä., swl. in Bzl., liefert beim Erhitzen Brenzweinsäure. — Durch Verseifen des α-Methyl-α'-oxalbernsteinsäureesters mit verd. HCl und Esterifizieren des Rohprod. durch A. und HCl-Gas (nicht durch A. und H_2SO_4) erhält man den *α-Methyl-α'-ketoglutarsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_5$, farblose Fl. von einem an die Brenztraubensäurederivate erinnernden Geruch, $Kp._{15}$ 144—145°, verbindet sich unter starker Wärmeentw. mit Na-Disulfit. Semicarbazon, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, Krystalle aus A., F. 98°. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{21}O_6N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 109—110°. *α-Methyl-α'-ketoglutarsäure*, $C_6H_8O_5$, durch Verseifen des Esters mit verd. Kalilauge in der Kälte, dickliche Fl., die sich im Vakuum nicht ohne Zers. destillieren läßt, ll. in W. und A., weniger in Ä., fast unl. in Bzl. Oxim, $C_6H_9O_5N$, nur unter Kühlung mit Eis und NaCl darstellbar, weiße Krystalle, sll. in W. und A., wl. in Bzl., zers. sich außerordentlich leicht in CO_2 und *Brenzweinsäuremononitril*, F. 162° unter Zersetzung (MAQUENNEscher Block). Semicarbazon, $C_7H_{11}O_5N_3 \cdot 2H_2O$, Krystalle aus A., F. 141—142° bei langsamem Erhitzen, 156° auf dem MAQUENNEschen Block, swl. in k. A., zl. in h. A., liefert beim Erhitzen mit verd. HCl anscheinend Methyl-5-pyridazinon-6-carbonsäure-3 (s. u.). Phenylhydrazon, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, schwefelgelbe Krystalle aus verd. Alkohol, F. 171—172° (MAQUENNEscher Block), liefert beim Erhitzen im Ölbade auf 140° *Phenyl-1-methyl-5-pyridazinon-6-carbonsäure-3*, $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \overline{COOH \cdot C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2}$, Blättchen aus W., F. 134°, swl. in k., zl. in h. W. *Methyl-5-pyridazinon-6-carbonsäure-3*, $C_6H_8O_3N_2 = \overline{COOH \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2}$, aus Hydrazinhydrat und Methylketoglutarsäure, weiße Krystallwarzen aus W., F. 175° unter Zers., ca. 192° bei langsamem Erhitzen. p-Nitrophenylhydrazon, $C_{12}H_{13}O_6N_3$, Krystalle aus W., F. 163°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 458—64. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Steinkopf und **Boris Jürgens**, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper.* X. Mitteilung. *Über Hydroxamsäurechloride.* (Forts. von Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **44**. 497; C. **1911**. I. 972.) Die vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1046; C. **1908**. I. 1678 und Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 97. 193; C. **1910**. I. 1338. 1341) als raumisomer angesehenen und unter dem Namen *α*-, bezw. *β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid* (I.) beschriebenen Verbb. haben sich jetzt als anders konstituiert erwiesen. Das sogen. *β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid* ist *Chloroximinoacetamid* (II.) und das sogen. *α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid* ist *Chloroximinoacetaldoxim* (*Monochlorglyoxim*) (III.). Demnach sind die als *Acetyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid*, *Benzoyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid*, bezw. *β-Hydroxamoxalphenylamidin* beschriebenen (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 218; C. **1910**. I. 1340) Verbb. als *Acetylchloroximinoacetamid*, $C(Cl)(:NOCOCH_3)\cdot CONH_2$, *Benzoylchloroximinoacetamid*, $C(Cl)(:NOCOC_6H_5)\cdot CONH_2$, bezw. *Oxaminsäureanilidoxim* (*α-Oximino-α-phenylaminoacetamid*), $C(NHC_6H_5)(:NOH)\cdot CONH_2$, zu bezeichnen. Ebenso sind die früher als *Acetyl-α-hydroxamoxalsäureimidchlorid*, bezw. als

I.	II.	III.	IV.	V.
C(:NOH)(OH)	C(:NOH)Cl	C(:NOH)Cl	HOC·CONH$_2$	HOC·CONH$_2$
‖	‖	‖	‖	‖
C(:NH)Cl	CONH$_2$	C(:NOH)H	NOH	HON

α-Hydroxamoxalphenylamidin beschriebenen Verbb. jetzt als *Acetylchloroximinoacetaldoxim*, $C(Cl)(:NOCO\cdot CH_3)\cdot CH(:NOH)$, bezw. als *α-Phenylamino-α,β-dioximinoäthan*, $C(NHC_6H_5)(:NOH)\cdot CH(:NOH)$, zu bezeichnen. Das vorher erwähnte Monochlorglyoxim erwies sich als identisch mit dem schon von HANTZSCH dargestellten Chlorantiglyoxim und wurde noch mit Sicherheit als Antiform erwiesen. Durch diese Befunde kann man auch auf die beiden schon früher (l. c.) als stereoisomer angesprochenen Oxaminhydroxamsäuren schließen, und zwar muß die *α-Oxaminhydroxamsäure* die *Anti*-, (IV.) und die *β-Oxaminhydroxamsäure die Syn-Oxaminhydroxamsäure* (V.) sein. Durch Chlorieren von Chlorantiglyoxim konnte Dichlorantiglyoxim erhalten werden. Eine weitere Chlorierung gelang nicht. Dasselbe Dichlorantiglyoxim entstand auch aus Antichloramphiglyoxim, u. ein stereoisomeres Dichlorglyoxim konnte bisher auch auf andere Weise nicht erhalten werden. Die Hydroxamsäurechloride, mit Ausnahme des Antichloramphyglyoxims, tauschen ihr Chlor leicht gegen Jod aus. In diesem Unvermögen, Chlor gegen Jod auszutauschen, scheint ein Erkennungsmerkmal der Antichloroximinoverbb. gegenüber den Synchloroximinokörpern zu liegen. Die Umwandlung primärer Nitrokörper in Hydroxamsäurechloride durch trocknen Chlorwasserstoff scheint eine ganz allgemeine Rk. zu sein.

Experimentelles. *Chloroximinoessigester*, $C_4H_6O_3NCl = C(Cl)(:NOH)\cdot COOC_2H_5$. Aus Nitroessigesterammoniak in trocknem Äther mit trocknem HCl unter Kühlung. Krystalle aus Benzin. F. 80°. Liefert mit Sodalösung *Furoxandicarbonsäureester*, mit Anilin *α-Oximino-α-phenylaminoessigester*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, Krystalle aus Bzn. F. 108°. — *Chloroximinoacetamid* liefert mit Sodalsg. unter Kühlung *Furoxandicarbonamid*. Krystalle aus W. F. 224°. — *Chloroximinoacetaldoxim* (*α-Chlor-α,β-dioximinoäthan*, *Chlorantiglyoxim*), $C(Cl)(:NOH)\cdot CH(:NOH)$. Aus je 5 g Methazonsäure in 250 ccm Ä. mit HCl-Gas unter Eiskühlung. Krystalle aus Toluol oder Nitromethan. — *Diacetylchloroximinoacetaldoxim*, $C_6H_7O_4N_2Cl = C(Cl)(:NOCO\cdot CH_3)\cdot CH(:NOCO\cdot CH_3)$. Aus Chloroximinoacetaldoxim. F. 90,5°. — *Chloroximinoacetonitril*, $C(Cl)(:NOH)\cdot CN$. Aus Chlorantiglyoxim und Thionylchlorid in Ä. beim Kochen. Weiße, sehr zerfließliche Nadeln aus PAe. Liefert mit Anilin *α-Oximino-α-phenylaminoacetonitril*, $C_8H_7ON_3 = C(:NOH)(NHC_6H_5)\cdot CN$. Weiße Krystalle aus W. F. 138—139°; sll. in A. und Ä., wl. in k. W. Mit HCl und feuchtem Ä. liefert Chloroximinoacetonitril Chloroximinoacetamid. — *Chloroximinoessigsäure*, $C_2H_2O_3NCl = C(Cl)(:NOH)\cdot COOH$. Aus nitroessigsaurem Kalium in Ä. mit HCl-Gas unter Kühlung. Pulver aus Ä. + Lg. Zers. sich bei 129°; l.

in Wasser, A. und Ä. — *Antidichlorglyoxim* (*α,β-Dichlor-α,β-dioximinoäthan*), $C_2H_2O_2N_2Cl_2$ = C(Cl)(:NOH)·C(Cl)(:NOH). Durch Einleiten von Chlor in eine Lsg. von Chlorantiglyoxim oder Antichloramphiglyoxim in verd. Salzsäure. Farblose Krystalle aus W. F. 201°; ll. in A. und Ä. — *α,β-Diphenyldiamino-α,β-dioximinoäthan* (*Oxaldianilidoxim*), $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $C(NHC_6H_5)$(:NOH)·$C(NHC_6H_5)$·(:NOH). Aus Dichlorglyoxim beim Schütteln mit W. und Anilin. Krystalle aus verd. A. F. 215° unter Zers. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine blaue, die alkoh. Lösung eine braune Färbung. — *Dibenzoyldichlorglyoxim*, $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_2$ = C(Cl)(:NOCO·C_6H_5)·C(Cl)(:NOCO·C_6H_5). Aus Dichlorglyoxim beim Erhitzen mit Benzoylchlorid. Krystalle aus Bzl. F. 217°. — *Anilinverb. des Antichloramphiglyoxims*, $C_8H_{10}O_2N_3Cl$ = C(Cl)(:NOH)·CH(:NOH), $C_6H_5NH_2$. Farblose Nadeln aus W. F. 114° unter Bräunung; ll. in A., wl. in k. W. — *Jodoximinoessigester*, $C_4H_6O_3NJ$ = C(J)(:NOH)·$COOC_2H_5$. Aus Chloroximinoessigester beim Kochen mit Jodnatrium in Aceton. Nadeln aus Bzn. F. 95—96°; ll. in Ä., wl. in k. W. — *Jodoximinoacetamid*, $C_2H_3O_2N_2J$ = C(J)(:NOH)·$CONH_2$. Aus Chloroximinoacetamid beim Kochen mit Jodnatrium in Aceton. Gelbe Krystalle aus W. Zers. bei 154—155°. — *Jodantiglyoxim* (*Jodoximinoacetaldoxim, α-Jod-α,β-dioximinoäthan*), $C_2H_3O_2N_2J$ = C(J)(:NOH)·CH(:NOH). Aus Chlorantiglyoxim und Jodnatrium in Aceton beim Kochen. Krystalle aus Toluol. F. 136°. — *Antidijodglyoxim* (*α,β-Dijod-α,β-dioximinoäthan*), C(J)(:NOH)·C(J)(:NOH). Aus Dichlorglyoxim beim Kochen mit Jodnatrium in Aceton. Weiße Krystalle aus verd. A. Zers. bei 172°; ll. in A., wl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 453—70. 10/5. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

H. Euler und **H. Ohlsén**, *Über die Inversion des Rohrzuckers durch ultraviolette Strahlen.* Durch ultraviolette Strahlen findet in neutralen Rohrzuckerlsgg. eine starke Beschleunigung der Inversion statt. Die in einer bestimmten Zeit invertierte Menge ist von der zeitigen Konzentration des Zuckers unabhängig. Während der Inversion bildet sich, veranlaßt durch Spuren eines in dem Zucker enthaltenen Katalysators eine Säure, die durch Autokatalyse die Rk. beschleunigt. (Journ. de Chim. physique **9**. 416—22. 20/5. [6/1.] Stockholm. Univ.) LÖB.

R. Scholl, *Ein Versuch zur Veranschaulichung der reduzierenden Eigenschaften von Cellulose.* (Mit **Erw. Benesch.**) Die reduzierende Wrkg. von *Cellulose*, bezw. gewissen Cellulosearten, läßt sich in folgender Weise zeigen: Man digeriert die Cellulose einige Sekunden mit einer alkal., h., verd. *Flavanthren*-Hydrosulfitküpe, wäscht aus, entwickelt den gelben Farbstoff durch Übergießen mit Hypochloritlsg. oder minutenlanges Liegen an der Luft u. erhitzt die ausgewaschene Cellulose mit ca. 2-n. NaOH zum Sd.; je nach der Reduktionsfähigkeit der Faser geht dann ihre gelbe Farbe mehr oder weniger rasch wieder in das Dunkelblau der Küpe über. *Oxycellulose* wird fast augenblicklich dunkelblau, gewöhnlicher, nicht sorgfältig gebleichter Baumwollsatin oder Filtrierpapier in weniger als 1 Min., Verbandwatte oder sorgfältig gebleichter Satin bedarf der mehrfachen Zeit. Entfernt man die Oxycellulose vor dem Färben durch sd. verd. NaOH, so tritt die Bläuung viel langsamer ein. — Mit einer stark gebleichten Cellulose und sd. 2-n. NaOH läßt sich eine geringe Menge Flavanthren durch kurzes Kochen direkt verküpen. — Ebenso wie Flavanthren lassen sich für diese Verss. auch andere *Küpenfarbstoffe*, z. B. Pyranthron oder Anthrachinonazin, verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1312 bis 1314. 20/5. 20/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

P. Ehrlich und **A. Bertheim**, *Reduktionsprodukte der Arsenilsäure und ihrer Derivate.* II. Mitteilung. *Über p,p'-Diaminoarsenobenzol.* (I. vgl. Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **43.** 917; C. **1910.** I. 1876; vgl. auch D.R.P. Nr. 206057 der Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING; C. **1909.** I. 962.) Da die durch NH_2, bezw. NR_1R_2 substituierten Arsenobenzole ganz bedeutend reaktionsfähiger u. veränderlicher sind als ihre einfachen Stammsubstanzen, haben Vff. zur Reduktion der Arsanilsäure und ihre Derivate neue Methoden ausgearbeitet: A) Stufenweise Reduktion, wobei die Arsinsäure zuerst zur Arsenoxydverb. und diese zur Arsenoverb. reduziert wird. B) Direkte Reduktion der Arsinsäure zur Arsenoverb. Da ganz allgemein die Reduktionsmittel die Verbb. mit fünfwertigem As schwieriger angreifen als die mit dreiwertigem, so ist die direkte Reduktion nicht immer ausführbar und liefert bisweilen weniger reine Prodd. als Methode A. So reagieren Natriumhydrosulfit u. Zinnchlorür-Salzsäure mit den Arsinsäuren erst bei längerem Stehen oder Erwärmen, mit Arsenoxyden dagegen in der Kälte und momentan (= *qualitative Unterscheidung der Arsinsäuren und Arsenoxyde*). Bei der Schwierigkeit, die Körper rein zu erhalten, gelten die Angaben über ihren F. nur mit Vorbehalt; zur Identifizierung ist die bloße Best. desselben daher nicht geeignet.

Die der p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) entsprechende Arsenoverb., das *p,p'-Diaminoarsenobenzol* (*p-Arsenoanilin*), $C_{12}H_{12}N_2As_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, läßt sich auf folgende Weise gewinnen: A) Darstellung aus p-Aminophenylarsenoxyd. 1. Mit 4%ig. Natriumamalgam. (Bearbeitet von **E. Schmitz**), 28 g auf 4,4 g Aminophenylarsenoxyd in 40 ccm Methylalkohol; das Natriumamalgam muß aus reinem Hg bereitet und vor Gebrauch durch Erwärmen mit Methylalkohol blank geätzt werden; das p-Arsenoanilin schm. um 260°; unl. in W. u. wss. Alkalien, swl. in Methyl- u. Äthylalkohol, Aceton, Ä., unl. in KW-stoffen; l. in k. Eg., besonders leicht bei Zusatz einiger Tropfen W., in 50%ig. Essigsäure u. in Pyridin; die hinreichend essigsauren Lsgg. lassen sich beliebig mit W. verd., während die Pyridinlsg. durch W. stark gefällt wird, und zwar bei tropfenweisem Zufügen, bis die Trübung nicht mehr verschwindet, in kleinen Nädelchen, denen sich jedoch bald lange Nadeln, wahrscheinlich eines Oxydationsprod. beimengen; in stark verd. überschüssiger HCl ist es ll., starke S. fällt das gelbe Chlorhydrat; Alkalien, sowie Natriumacetat scheiden die Base wieder ab; selbst sehr verd., essig- oder salzsaure Lsgg. geben noch mit verd. H_2SO_4 einen Nd. des in W. u. verd. SS. unl. schwefelsauren Salzes. Es reduziert ammoniakal. Silberlsg. bereits in der Kälte sehr energisch; H_2O_2 in alkal. (ammoniakal.) Suspension und J in essigsaurer Lsg. führen es in Aminophenylarsinsäure über. Weiter zeigt das Diaminoarsenobenzol die Rkk. der primären Aminogruppe; bei der Einw. von SS. entstehen stärker gefärbte Prodd., so gibt seine k. bereitete, hellgelbe Lsg. in Eg. beim Erwärmen einen rotbraunen Nd.; wahrscheinlich stellen diese Vorgänge eine Funktion der durch den Eintritt der Aminogruppe reaktionsfähig gemachten Arsenogruppe dar. Wie mit den Arsenoxydverbb., lassen sich auch mit den Arsenoverbb. Additionsrkk. ausführen, bei denen neue As-C-Bindungen entstehen. — 2. Aus 4,4 g p-Aminophenylarsenoxyd in 10 ccm Methylalkohol erhält man mit einer Lsg. von 5 g Zinnchlorür in 20 ccm HCl (D, 1,19) und 20 ccm Methylalkohol unter Kühlen im Kältegemisch das Dichlorhydrat des Diaminoarsenobenzols, $C_{12}H_{12}N_2As_2 \cdot 2HCl$: gelber Nd., beginnt von ca. 151° an sich unter Dunkelfärbung zu zers.; unl. in organischen Solvenzien, starker HCl, reinem W., ll. in ca. $^1/_1$-n. HCl.

B) Die direkte Reduktion der p-Aminophenylarsinsäure zum Diaminoarsenobenzol gelang 1. durch Vermischen des Filtrats einer Lsg. von 600 ccm W., 36 ccm $^{10}/_1$-n. NaOH, 120 g Natriumhydrosulfit und 60 g $MgCl_2$ in 120 ccm W. mit einer Lsg. von 12 g arsanilsaurem Na in 240 ccm W. u. Digerieren bei 50°; das erhaltene Salz zeigte ungefähr die Zus. eines basisch schwefligsauren Salzes, bezw. eines Gemisches aus 1 Mol. Base und 1 Mol. neutralen Sulfits: $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2]_2H_2SO_3$; es ist unl. in Lösungsmitteln (nur in Pyridin +

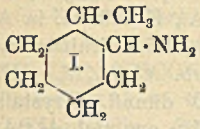
W., wohl weil hier zunächst die Base freigemacht wird); mit starker HCl tritt leicht Zers. ein; mit $^{10}/_{1}$-n. NaOH konnte es in die freie Base übergeführt werden. — Der Hydrosulfitprozeß hat den großen Vorteil, daß im allgemeinen unerwünschte weitere Veränderungen des Mol. ausbleiben, Nachteile sind dagegen, daß die Reaktionsprodd. bisweilen in höherem Maße veränderlich und oxydabel sind, als die auf anderen Wegen hergestellten Arsenoverbb. (wohl infolge minimaler Beimengung von aus dem Hydrosulfit stammenden oder bei der Reduktion entstehenden katalytisch wirkenden Substanzen), und daß sie meist geringe Mengen am As geschwefelter Körper enthalten, deren B. sich jedoch durch Zusatz von Salzen, wie $MgCl_2$ (s. o.) einschränken läßt. Da die meisten Arsenoverbb. in Natriumhydrosulfit-, bezw. -bisulfitlösung unl. sind, auch durch ihre gelbe Farbe auffallen, so kann das *Natriumhydrosulfit* als *ein allgemeines Reagens auf primäre aromatische Arsinsäuren und Arsenoxyde* benutzt werden. — 2. Die Reduktion gelingt auch durch Einw. einer Lsg. von 10 g $SnCl_2$ in 40 ccm HCl (D. 1,19) und 40 ccm Methylalkohol auf 4,3 g Arsanilsäure in 10 ccm Methylalkohol und 2,6 ccm HCl (D. 1,12) im Kältegemisch in Ggw. von 1 ccm HJ (D. 1,7) als Katalysator. Die so erhaltene Verb. ist ein Gemenge aus chlor- und jodwasserstoffsaurem Diaminoarsenobenzol und vielleicht noch aus dem Chlor- und Jodhydrat des Diaminodijodarsenobenzols, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsJ \cdot AsJ \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Die Wrkg. des HJ beruht darauf, daß er die Arsanilsäure zunächst zum Arsenoxyd, $R \cdot AsO$, bezw. Arsenjodür, $R \cdot AsJ_2$, reduziert, unter Freiwerden von J.

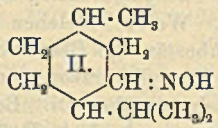
Durch die geschilderte Reduktion erfährt die p-Aminophenylarsinsäure eine außerordentliche Erhöhung ihrer toxikologischen Eigenschaften (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 17; C. **1909**. I. 676). Während für Mäuse durchschnittlich die ertragene Dosis des *Atoxyls* etwa 0,25 g beträgt, ist sie beim *p-Aminophenylarsenoxyd* ca. 0,004 g pro kg, beim *Diaminoarsenobenzol* 0,0066 g pro kg; beim Kaninchen beträgt die Dosis letalis intravenosa vom Diaminoarsenobenzol 0,01 g, vom p-Aminophenylarsenoxyd nur 0,0012 g pro kg. Entsprechend dieser Toxizitätssteigerung ist aber auch die trypanozoide Wrkg. dieser Präparate maximal gesteigert (vgl. Original). — Die Erkenntnis, daß nur Radikale mit dreiwertigem As befähigt sind, direkte trypozide Wrkg. auszuüben, ist der Ausgangspunkt für die weitere synthetische Ausbildung der Arsentherapie geworden. Dieser Weg führte schließlich zur Synthese des *Dioxydiaminoarsenobenzols*, das sich bei einer Reihe von Spirillenerkrankungen wirksam erwiesen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1260—69. 20/5. [3/5.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

A. Mailhe und **M. Murat**, *Katalytische Reduktion der cyclischen Oxime. Synthese von Arylaminen.* Die Reduktion der aromatischen und hydroaromatischen Oxime mittels H in Ggw. von Ni eignet sich nicht zur Darst. primärer Amine, wohl aber zur Synthese von sekundären Aminen. Die Reduktion hat bei möglichst niedriger Temp. in Ggw. eines sehr raschen H-Stromes zu erfolgen. — 1. Reduktion der aromatischen Oxime. *Acetophenonoxim* liefert in Ggw. von Ni u. H bei 250—270° eine geringe Menge des primären Amins, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_3$, Kp. 183—185°, ferner sekundäres Amin, Kp. 295—298°, $D.^{18}$ 1,018, n_D = 1,573, Mol.-Refr. 72,2, ber. 73,0, bildet ein krystallinisches Chlorhydrat, u. sehr wenig tertiäres Amin. In Ggw. von Cu entsteht nur eine geringe Menge von Aminen. — Aus *Propiophenonoxim* erhält man bei 270° in der Hauptsache *Phenylpropen* u. *Phenylpropan*, daneben eine sehr geringe Menge des primären Amins, Kp. 204—206° und einige ccm des sekundären Amins, Kp. 310—315°, F. des Chlorhydrats 200° unter Zers. — *Butyrophenonoxim*, F. 49°, Kp. 248° unter teilweiser Zers., bildet in analoger Weise eine geringe Menge des primären Amins, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot C_3H_7$, Kp. 240°, $D.^{18}$ 0,9813, n_D = 1,534, Mol.-Refr. 47,8, ber. 48,6, neben größeren Mengen

von *Phenylbuten*, Kp. 182°, und *Phenylbutan*, Kp. 186°, sowie etwas sekundäres Amin vom Kp. 320°. — *Benzophenonoxim*, liefert als Hauptprod. *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$, daneben *Dibenzhydrylamin*, F. 126°, Kp. oberhalb 320°, F. des Chlorhydrats 300° unter Zers.

Reduktion der hydroaromatischen Oxime. *Cyclohexanonoxim* liefert Cyclohexylamin u. Dicyclohexylamin. — Aus *o-Methylcyclohexanonoxim* erhält man *o-Methocyclohexylamin* (I.), Kp. 150° und etwas *Di-o-methocyclohexylamin*, Kp. 260° unter Zers., F. des Chlorhydrats 225° unter Zers. Das *m-Methylcyclohexanonoxim* liefert unter den gleichen Bedingungen etwas primäres Amin und *Di-m-methocyclohexylamin*, Kp. 265° unter Zers.





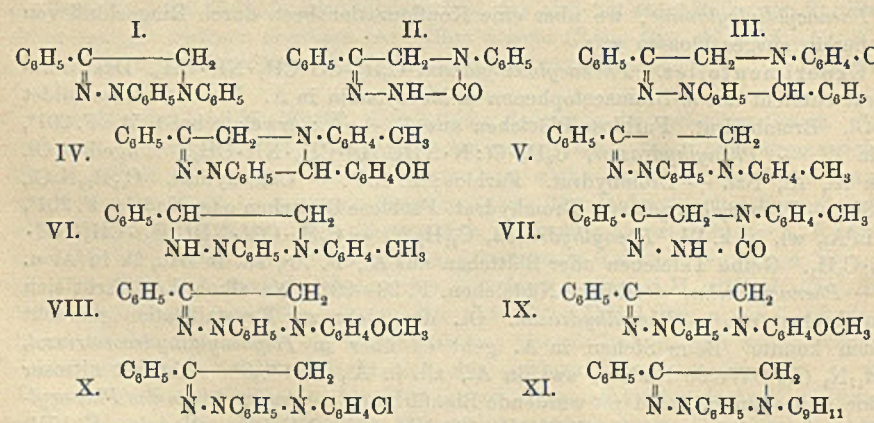
Bei der Reduktion des *p-Methylcyclohexanonoxims* entsteht *p-Methylcyclohexen*, Kp. 105°, *p-Methocyclohexylamin*, Kp. 148—150°, und *Di-p-methocyclohexylamin*, Kp. 265° unter teilweiser Zers. — Aus *Menthonoxim* (II.), F. 59°, $[\alpha]_D = -42°51'$, entsteht *Menthylamin*, Kp. 212°, und *Dimenthylamin*, $(C_{10}H_{19})_2NH$, Kp. 305°, F. des Chlorhydrats 207° unter Zers. — In allen Fällen wird bei der Reduktion der Oxime ein Teil des ursprünglichen Ketons regeneriert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 464—68. 20/5.) DÜSTERBEHN.

M. Busch und **Georg Hefele**, *Über die Hydrazone der Phenacylamine.* Für die bei den Hydrazonen auftretende Isomerieerscheinung ist der effektive Beweis, daß Raumisomerie vorliegt, noch nicht erbracht worden. In der Absicht, diese Lücke auszufüllen, wurden die Hydrazone der Phenacylamine, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH) \cdot CH_2 \cdot NHR'$, untersucht, doch gelang es nur in einem einzigen Falle, beim *Phenacyl-ps-cumidin*, zwei verschiedene Formen aufzufinden, und auch in diesem Falle trat die eine Form in so minimaler Menge auf, daß eine Lösung des Problems nicht möglich war. Durch Oxydation entstehen aus fast allen Phenacylaminhydrazonen leicht *Dihydroosotriazole*, durch Kondensation mit Aldehyden *Tetrahydro-1,3,4-triazine.* Auch bei den *Semicarbazonen* und *Thiosemicarbazonen der Phenacylamine* konnten keine isomeren Formen isoliert werden, wohl aber bei den *Hydrazonen der Phenacyldialkylamine*, wo aber eine Konfigurationsbest. durch Ringschluß von vornherein ausgeschlossen war.

Experimentelles. *Phenacylmethylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Das Bromhydrat entsteht aus ω-Bromacetophenon u. Methylamin in A. Die freie Base bildet ein Öl. Bromhydrat. Farblose Blättchen aus A. + Ä.; erweicht bei 195°. F. 201°, ll. in W. — *Phenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Rotgelbes Öl, ll. in A., Ä., Bzl. — Bromhydrat. Farblos; F. 155°. — Chlorhydrat. $C_{15}H_{18}N_3Cl$, F. 180°. — *Phenacylbenzylamin.* Bromhydrat. Farblose Blättchen oder Nadeln, F. 201°, sll. in A., wl. in k. W. *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Gelbe Täfelchen oder Blättchen aus A., F. 76°, sll. in Bzl., ll. in A. u. Ä. — *Phenacylanilin.* Gelbliche Nädelchen, F. 98—99°. Die alkoh. Lsg. färbt sich beim Kochen rot. — *Phenylhydrazon.* Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Stehen in A. geht es über in *Triphenyldihydroosotriazol*, $C_{20}H_{17}N_3$ (I.). Weiße Nadeln, swl. in A., zll. in Ä., F. 136,5°. Gibt mit nitroser S. eine unbeständige, bald rot werdende Blaufärbung. — *Semicarbazon des Phenacylanilins*, $C_{15}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$. Nadeln, F. 171°, swl. in A. u. Ä., zll. in h. Chlf., l. in Salzsäure. Hydrochlorid. Farbloses Pulver, F. ca. 230° unter Zers. Durch Erhitzen des Semicarbazons auf 200° entsteht unter NH_3-Abspaltung *Diphenyl-1,3,4-ketotetrahydrotriazin*, $C_{15}H_{13}ON_3$ (II.). Farblose Blättchen aus A., F. 181° unter Zers., ll. in Chlf., l. in A., zwl. in Ä., l. in Salzsäure,

unl. in Laugen. — *Thiosemicarbazon des Phenacylamins*, $C_{15}H_{16}N_4S = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHCSNH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blätter aus A., F. 167° unter Zers., unl. in k. Bzl. — *Phenacyl-p-toluidin.* Aus p-Toluidin und ω-Bromacetophenon. Gelbe Blättchen, F. 134°. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Farblose Nädelchen aus A., F. 147°, sll. in Bzl. u. Ä. *Verb.* $C_{28}H_{26}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus vorstehendem Phenylhydrazon u. Phenylisocyanat beim Erhitzen. Farblose Täfelchen aus Bzl. + A., F. 184°, ll. in Ä., wl. in A. — *Benzoylverb. des Phenylhydrazons*, $C_{28}H_{25}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NC_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weiße Täfelchen aus A., F. 110°; l. in A., ll. in Ä.; gibt mit nitroser S. eine unbeständige Blaufärbung. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 120° liefert das Phenylhydrazon ein *Verb.* $C_{28}H_{25}N_3$ (III.). Gelbes Pulver. Erweicht bei 70° zu einem zähen Öl. Bei 100° dünnfl. Krystallisiert in lösungsmittelhaltigen Krystallen aus Ä. + A (F. 76—77°); aus Bzl. + PAe. (F. 78—83°) oder aus Aceton (F. 126°). — *Verb.* $C_{28}H_{25}ON_3$ (IV.). Entsteht analog aus demselben Phenylhydrazon mit Salicylaldehyd., F. 161°. Lösungsmittelhaltige Krystalle aus A. + Ä. (F. 156—163°) oder aus Bzl. + PAe. (F. 149—153°). — *Diphenyl-p-tolyldihydroosotriazol*, $C_{21}H_{19}N_3$ (V.). Aus dem Phenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins beim Kochen in A. mit wenig Eg. oder durch Oxydation auf Chromsäure. Weiße Nadeln aus A., F. 152°. In starker Salzsäure carminrot l. Nitrithaltige H_2SO_4 gibt intensive Rotfärbung. Liefert durch Reduktion mit Natrium und A. *Diphenyl-p-tolyltetrahydroosotriazol*, $C_{21}H_{21}N_3$ (VI.) Sechsseitige Täfelchen oder Nadeln aus Ä. oder A. Erweicht bei 118°, F. 122°; l. in A. und Ä. Hat basische Eigenschaften. Liefert mit salpetriger S. das Dihydroprod. zurück. — *Semicarbazon des Phenacyl-p-toluidins*, $C_{16}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weiße Nadeln, F. 182° unter Zers. Liefert beim Erhitzen auf 205° eine *Verb.* $C_{16}H_{15}ON_3$ (VII.). Farblose Nädelchen aus A., F. 208°, wl. in Ä.

Phenacyl-o-anisidin, $C_{15}H_{15}O_2N$. Aus ω-Bromacetophenon u. o-Anisidin. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus A., F. 89°, ll. in A., sll. in Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_4OCH_3$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 105°. Liefert bei längerem Stehen in A. eine *Verb.* $C_{21}H_{19}ON_3$ (VIII.) Derbe Nadeln aus A., F. 151,5°, zwl. in Ä. u. A. — *Semicarbazon des Phenacyl-o-anisidins*, $C_{16}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$. Blättchen aus A.,



F. 176° unter Zers., zwl. in A., swl. in Ä. — *Phenacyl-p-anisidin*, $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4OCH_3$. Aus Bromacetophenon u. p-Anisidin. Gelbe Blättchen, F. 93°. Gibt in A. mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Daneben entstehen eine *Verb. unbekannter Zus.* (orangegelbe Täfelchen, F. 181°) und *Diphenacyl-p-anisidin*,

$C_{23}H_{21}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NC_6H_4OCH_3$. Gelbe Nadeln, F. 180°, zwl. in den meisten Lösungsmitteln. Das *Phenylhydrazon* wurde nur als Öl erhalten. Es liefert beim Stehen in alkoh. Lsg. die *Verb.* $C_{21}H_{19}ON_3$ (IX.). Weiße Nädelchen, F. 156°. Nitrose S. gibt intensive Rotfärbung, wl. in A., swl. in Ä. — *Semicarbazon des Phenacyl-p-anisidins*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_4OCH_3$. Weiße Nadeln. F. 145° unter Zers., zwl. in A., swl. in Ä. — *Phenacyl-p-chloranilin.* Weiße Blättchen, F. 168°. — *Phenylhydrazon.* $C_{20}H_{18}N_3Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Gelbliche Nadeln, F. 147°, sll. in Ä., zll. in A. Liefert beim Kochen mit A. u. Eg. die *Verb.* $C_{20}H_{16}N_3Cl$ (X.). Weiße Nadeln, F. 153°, zwl. in A. Nitrose S. färbt bordeauxrot. — *Semicarbazon des Phenacyl-p-chloranilins*, $C_{15}H_{17}ON_4Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln aus A., F. 167°, unter Zers. l. in A., swl. in Ä. — *Phenacylpseudocumidin*, $C_{17}H_{19}ON$. Aus ω-Bromacetophenon u. Pseudocumidin. Gelbe Nadeln aus A., F. 122°, ll. in A. u. Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln aus Bzl. + A., F. 155°, zwl. in Ä., swl. in A. Daneben entsteht zuweilen ein *isomeres Phenylhydrazon* vom F. 118°. Gelbe Rhomboeder aus Methylalkohol. Das Phenylhydrazon vom F. 155° liefert beim Kochen mit A. u. Eg. *Diphenylspeudocumyldihydroosotriazol* $C_{23}H_{23}N_3$ (XI.). Farblose Krystalle, F. 139°, wl. in A. Liefert beim Erhitzen mit Eg. eine *Verb. unbekannter Zus.* Gelbliche, rautenförmige Tafeln aus Chlf. + A. F. 203°, swl. in A. und Ä. — *Semicarbazon des Phenacylpseudocumidins*, $C_{18}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_9H_{11}$. Nadeln aus A., F. 179° unter Zers., zll. in A., wl. in Ä.

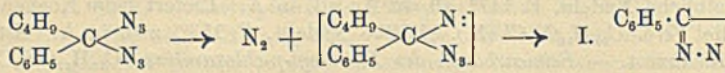
Phenacyldibenzylamin. $C_{22}H_{21}ON$. Aus ω-Bromacetophenon und Dibenzylamin. Weiße Nadeln aus A., F. 81°. Liefert *zwei isomere Phenylhydrazone.* $C_{28}H_{27}N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. I. Farblose Blätter, zwl. in A., F. 107°. Wird am Licht gelblich, im Dunkeln aber wieder farblos. II. Farblose Nadeln, ll. in A., F. 75°. Wird durch Erhitzen und durch alkoh. Salzsäure in das Isomere vom F. 107° umgelagert. — Hydrochlorid. Weiße Nadeln, F. 255°. Liefert mit NH_3 das Phenylhydrazon vom F. 107°. — *Phenacylphenylmethylamin.* Aus Methylanilin und ω-Bromacetophenon. Gelbe Täfelchen aus A., F. 120°. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Farblose bis gelbliche Blättchen aus A., F. 98°, ll. in Ä. u. A. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Farblose Täfelchen aus A. oder Bzl., F. 202° unter Zers., swl. in A. und Ä. — *Phenacylphenyläthylamin.* Aus Äthylanilin u. ω-Bromacetophenon. Schwach grünliche Nadeln aus A., F. 95°. Liefert *zwei isomere Semicarbazone*, $C_{17}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$. I. Farblose Blättchen, F. 153°. II. Farblose Nadeln, F. 145°. Beide Formen sind schwierig voneinander zu trennen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 425—53. 10/5. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

G. Schroeter, *Über Umlagerungen.* (III. Abhandlung.) (II. Abhandlung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3356; C. **1909**. II. 1429.) Der Vf. bringt in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der *Beckmannschen Umlagerung.*

Bei der früher beschriebenen Umwandlung des p-Nitrobenzophenonchlorids in ein N,C-Phenyl-p-nitrophenyltetrazol konnte nicht festgestellt werden, ob die Phenylgruppe oder die p-Nitrophenylgruppe wandert. In einem ähnlichen Falle, nämlich bei der analogen Überführung des Pivalophenons [Trimethylacetophenon (HALLER, BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 70; C. **1909**. I. 647)] in ein Tetrazol, hat sich jetzt die wandernde Gruppe ermitteln lassen.

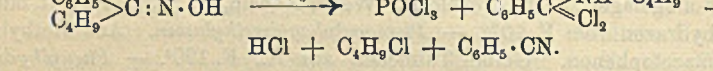
Pivalophenonchlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C(CH_3)_3$. Aus Pivalophenon und PCl_5 bei 140 bis 160°. Öl; $Kp._{10}$ 118—120°. — Kocht man die Amyläther-Lsg. des Chlorids

mit Silberazid, so erhält man das *C-Phenyl-N-tertiärbutyltetrazol* (*C-Phenyl-N-tertiärbutylpyrro-a,b,b'-triazol*) (I.); Nadeln aus Amyläther, F. 102°. Die Ausbeute an Tetrazol beträgt bestenfalls 60% der Theorie, da einerseits das Ag-Azid nicht vollständig zur Rk. gelangen kann, und andererseits infolge einer Nebenrk. eine bei 77—82° sd., betäubend riechende Fl., vermutlich tert.-Butylazid, entsteht. Die B. des Tetrazols aus dem bei der Einw. des Ag-Azids auf das Chlorid zunächst entstehenden Pivalophenondiazids wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Beim Erhitzen mit 88—90%ig. H_2SO_4 auf 130° wird das Tetrazol in Isobutylen und C-Phenyltetrazol gespalten. Durch diese Rk. wird die Konstitution des Tetrazols bewiesen und andererseits festgestellt, daß bei der Umlagerung des Pivalophenondiazids die Tertiärbutylgruppe wandert. Dies ist zunächst deshalb unerwartet, weil bei der BECKMANNschen Umlagerung des Acetophenonoxims die Phenylgruppe wandert, und ferner deshalb, weil bei den Spaltungen, die Pivalophenon und ähnliche Phenyl-tert.-alkylketone beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumamid erleiden, immer die Phenylgruppe abgespalten wird, die tertiären Alkylgruppen aber an der Carbonylgruppe haften bleiben. Der Vf. hat daher das *Pivalophenonoxim* der BECKMANNschen Umlagerung unterworfen und festgestellt, daß es sich je nach der Art des Umlagerungsmittels verschieden verhält.

Trägt man in eine äth. Lsg. von Pivalophenonoxim PCl_5 ein, so scheidet sich ein weißer, krystallinischer Nd. ab, der nach einiger Zeit in Lsg. geht, wenn nach dem Eintragen des PCl_5 der Ä. im Sieden erhalten wird. Der Rückstand der äth. Lsg. gibt nach der Zerlegung mit W. Benzonitril neben geringen Mengen eines Öles. Die Umlagerung entspricht in der Hauptsache dem Schema:



Diese Auffassung der Umsetzung wird durch das Verhalten des *Benz-tert.-benzylamids* gegen PCl_5 gestützt. Man erhält das Amid aus Benzoylchlorid und Tertiärbutylamin in Ä.; Nadeln aus Bzl. + Ä., F. 135,5°. Erwärmt man es mit PCl_5 auf dem Wasserbade, so erhält man Benzonitril, Butylchlorid und HCl als Zerfallsprodd. des primär entstehenden Amidchlorids, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$. Demnach wandert bei der Umlagerung des Pivalophenonoxims mittels PCl_5 die tert.-Butylgruppe.

Kocht man eine mit HCl behandelte Lsg. von Pivalophenonoxim in Eg., so erhält man *Pivalinsäureanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$; Krystalle aus verd. Alkohol, F. 132°, das beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf 140° in Anilin und Pivalinsäure gespalten wird. Hiernach wandert bei der Umlagerung des Oxims mit Eg. + HCl die Phenylgruppe. — Die Resultate der obigen Unters. mahnen zur Vorsicht bei Folgerungen auf die Konfiguration von Oximen aus ihren Umlagerungsprodd. — Bezüglich der anschließenden Kritik über die Erörterungen MONTAGNES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2014; C. **1910**. II. 447) muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1201—9. 20/5. [7/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

Ernst Deussen, *Über das Humulen des Hopfenblütenöls.* Bei der Unters. der Hopfenblütenölfraktionen vom Kp.$_8$ 114—116,5 und 116,5—122° hat Vf. gefunden, daß *Humulennitrosat* identisch mit *inaktivem α-Caryophyllennitrosat*, und *Humulennitrosochlorid* identisch mit *inaktivem α-Caryophyllennitrosochlorid* ist. Hieraus

ergibt sich, daß der Hauptbestandteil des „*Humulens*“ im Hopfenblütenöl *inaktives α-Caryophyllen* ist. Das sogenannte *Humulennitrosit*, $C_{15}H_{24}O_3N_2$, bildet blaue Täfelchen aus Chlf. + A. vom F. 113°. Es ist optisch inaktiv und ist auch sonst nicht mit β-Caryophyllennitrosit identisch. Möglicherweise enthält also Hopfenöl neben α-Caryophyllen noch in geringen Mengen einen zweiten Sesquikohlenwasserstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 483—89. 10/5. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. BECKMANN.) POSNER.

E. Böcker und **Alfred Hahn**, *Zur Kenntnis des Latschenkieferöls.* Im ätherischen Latschenkieferöl (von Pinus pumilio) kennt man bisher als einzigen sauerstoffhaltigen Bestandteil das l-Bornylacetat. Zur Erforschung der sonst noch vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbb. untersuchten die Vff. das hierfür besser geeignete terpen- und sesquiterpenfreie Latschenkieferöl (vgl. hierzu A. HESSE, WALLACH-Festschrift 1; C. **1909**. II. 2213 und BÖCKER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 266; C. **1910**. I. 1254). Aus der Fraktion vom $Kp._{13}$ 148—150° wurde mit Hilfe der Natriumbisulfitverb. eine *Verb.* $C_{15}H_{26}O$ isoliert, welche wahrscheinlich ein Aldehyd ist und eine Doppelbindung enthält. Die Fraktionen vom $Kp._{13}$ 127 bis 148° lieferten eine sehr schwer zerlegbare Bisulfitverb. und aus dieser eine *Verb.* $C_{15}H_{24}O$. Dickfl., fast geruchloses Öl. Ist anscheinend ein Keton und enthält zwei Doppelbindungen. Ist linksdrehend. Aus den Fraktionen vom $Kp._{13}$ 85 bis 105° wurde mit Hilfe der Bisulfitverb. eine *Verb.* $C_8H_{14}O$ erhalten, die *Pumilon* genannt wird. Leicht flüchtiges, sehr stark riechendes Öl, daß das eigenartige Aroma des Latschenkieferöls bedingt. $Kp._{754}$ 216—217°, $D.^{20}$ 0,9288, n_D = 1,464 59. Linksdrehend. Ist anscheinend ein Keton u. enthält eine Doppelbindung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 489—98. 10/5. Leipzig. Aus dem Lab. v. E. SACHSSE & Co.) POSNER.

Iwan Ostromysslenski und **Pawel Alabjew**, *Über den Mechanismus der Halogenabspaltung mittels aromatischer Amine.* Bekanntlich sind einige aromatische Amine befähigt, aus den verschiedenen Äthylenchloriden, bezw. Äthylenbromiden keine Halogenwasserstoffsäuren, sondern das freie Halogen unter Rückbildung des ursprünglichen Äthylens glatt abzuspalten. Vf. versuchte festzustellen, in welcher Weise hierbei die Amine selbst verändert werden. Es zeigte sich, daß die Halogene sich in die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren quantitativ verwandeln. Die hierzu nötigen zwei Wasserstoffatome werden dem Amin selbst entzogen, u. zwar, da die Rk. auch mit tertiären Aminen vor sich geht, dem aromatischen Kern. Es bilden sich anscheinend die entsprechenden Aminophenylreste, die entweder in irgend einer Weise umgelagert, bezw. polymerisiert und verharzt oder aber miteinander unter B. des entsprechenden Benzidins vereinigt werden. Die B. des Benzidins konnte jedoch in keinem Falle wirklich beobachtet werden. *Stilbenbromid* liefert mit Pyridin bei 100° Stilben und die der abgespalteten Brommenge entsprechende Menge HBr nahezu quantitativ. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 506—12. 10/5. [1910.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

O. A. Oesterle und **W. Sypkens-Toxopéus**, *Über die Konstitution des Frangula-(Rheum-) Emodins.* (Vgl. OESTERLE und TISZA und OESTERLE und JOHANN, Arch. der Pharm. **246**. 116. 432; C. **1908**. I. 1547; II. 1440.) Vff. haben versucht, neue Anhaltspunkte über die Stellung der OH-Gruppen im Emodin zu gewinnen, und sich zu diesem Zwecke der Rk. mit Chloressigester bedient, der nach dem DRP. 158277 der Höchster Farbwerke auf β-ständige OH-Gruppen in Oxyanthrachinonen besonders leicht einwirkt. Ferner haben Vff. versucht, sich über die Stellung der OH-Gruppen dadurch Aufschluß zu verschaffen, daß sie die Zahl der α-ständigen Nitrogruppen im Nitroemodin bestimmten. — Bei der Einw. von Chlor-

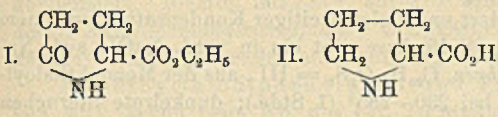
essigester auf Emodinkalium entstand in der Hauptsache Emodinmonoglykolsäureäthylester neben wenig Emodindiglykolsäureäthylester. Durch Acetylierung des Rohprod. erhält man *Emodinmonoglykolsäureäthylesterdiacetat*, $C_{14}H_4O_2(CH_3)(OCOCH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, hellgelbe Nadeln aus A. oder A. + Chlf., werden bei 185° wachsartig durchsichtig und sind bei 192—193° völlig geschmolzen, schm. nach vorherigem Trocknen bei 120° scharf bei 193°, unl. in Ä., kaum l. in k. A., wl. in sd. A., ll. in Bzl., Pyridin und Chlf., und *Emodindiglykolsäureäthylestermonoacetat*, $C_{14}H_4O_2(CH_3)(O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2 \cdot O \cdot COCH_3$, hellgelbe, lange Nadeln aus 95%ig. A., derbe Nadeln aus absol. A., F. 152°, ll. in A., Bzl., Aceton. Die durch Verseifen des Emodinmonoglykolsäureäthylesterdiacetats mittels alkoh. Kalilauge erhältliche *Emodinmonoglykolsäure*, orangegelbe Nadeln aus Chlf., swl. in Chlf., Bzl. und Essigester, kaum l. in absol. A., unl. in Ä., ll. in Pyridin, löst sich in w. Sodalsg. mit blaßroter Farbe. Es scheint also nur eine OH-Gruppe des Emodins in β-Stellung zu sein, während andererseits aus dem Umstande, daß eine geringe Menge Di-, aber kein Triglykolsäureester entsteht, gefolgert werden kann, daß die beiden α-Stellungen der übrigen OH-Gruppen nicht gleichartig sind. Wahrscheinlich ist in dem einen Falle die v. β-Stellung durch CH_3 besetzt.

Löst man 1 g Emodin in 10 ccm konz. H_2SO_4 und gießt die Lsg. in 25 ccm rauchende HNO_3, D. 1,486—1,500, so erhält man in einer Ausbeute von 66% *Tetranitroemodin*, $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$, orangegelbe Nadeln aus Eg., die beim Liegen an der Luft rot anlaufen, verpufft beim Erhitzen und auf Schlag. Unter der Einw. von sd. Anilin tauscht dieses Tetranitroemodin 2 Nitrogruppen und die 3 OH-Gruppen gegen NHC_6H_5 aus, wobei eine amorphe, dunkelblauviolette, in Aceton, Nitrobenzol und Pyridin ll. Verb. von der Zus. $C_{15}H_3O_2(NHC_6H_5)_5(NO_2)_2$ entsteht. Da nur α-ständige Nitrogruppen zu einer derartigen Rk. befähigt sind, so folgt hieraus und aus obigem, daß eine der 3 OH-Gruppen in β-, die beiden anderen sich in α-Stellung befinden, und daß die beiden α-Stellungen nicht vollkommen gleichwertig sind. (Arch. der Pharm. **249**. 311—20. 22/5. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Ville, *Reduktionswirkung des durch wasserstoffhaltiges Palladium in Gegenwart von Natriumhypophosphit entwickelten Wasserstoffs auf die Gallenfarbstoffe; Bildung von Urobilinogen.* Vf. hat festgestellt, daß die Gallenfarbstoffe durch Pd, welches aus der Lsg. seines Chlorhydrats durch überschüssige unterphosphorige S. gefällt worden ist, in Ggw. von Na-Hypophosphit zu Urobilinogen reduziert werden. Man versetzt am besten eine 2—3%ige Lsg. der Gallenfarbstoffe in 100 ccm 0,25%ig. Natronlauge mit einer 5 g Chlorhydrat entsprechenden Menge Pd, erwärmt auf dem Wasserbade u. läßt langsam 25—30 ccm einer Lsg., bestehend aus 50 g Na-Hypophosphit, 23 ccm Natronlauge, D. 1,33, u. W. ad 250 ccm, hinzutropfen. Die Rk. ist nach etwa 1 Stde. beendigt. Unter dem Einfluß der Luft und des Lichtes verwandelt sich das gebildete Urobilinogen allmählich in Urobilin. Bei zu langer Einw. des Pd verschwindet das Urobilinogen wieder. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 480—83. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und Reginald Boehner, *Verwandlung der Glutaminsäure, bezw. Pyrrolidoncarbonsäure in Prolin.* Da in der Lebewelt die Proteine anscheinend leicht ineinander umgewandelt werden, sind vielleicht ihre Bestandteile, die Aminosäuren, selbst teilweise einer solchen Umwandlung ineinander fähig. Werden solche Umwandlungen auf rein chemischem Wege ausgeführt, so lassen sich zugleich Schlüsse auf die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit der Konfiguration ziehen. — Die Überführung der weit verbreiteten Glutaminsäure in das ebenfalls häufig vorkommende Prolin gelang bisher nur durch Reduktion des Esters der Pyrro-

lidoncarbonsäure (I.) mit Na und Alkohol. Der Verlauf der Rk. ist nicht glatt, die Ausbeute gering. Das isolierte Prolin (II.) war racemisch. — *Pyrrolidoncarbonsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_3N$; man verestert d-Glutaminsäure oder dessen Hydrochlorid mit A. u. HCl-Glas, erhitzt den sirupösen Ester auf 160—170° und schließlich unter 12 mm Druck auf 200—210°; entsteht auch aus dem freien Glutaminsäurediäthylester bei 150—160°; Nadeln oder dünne, weiße Prismen (aus trockenem Ä. + Lg.); erweicht gegen 49°, ist gegen 54° vollständig geschmolzen; $Kp._{12}$ 170—180°; sll. in W., A., Aceton und Bzl.; dreht in wss. Lsg. bemerkenswert schwach links; $[\alpha]_D^{16}$ (0,6073 g gel. zu 3,5962 g) = —2,47°. Wegen der leichten B. des Pyrrolidoncarbonsäureesters wendet man bei der *Dest. von größeren Mengen des Glutaminsäurediäthylesters* zweckmäßig viel niedrigere Drucke an als 10—12 mm. — *Pyrrolidoncarbonsäuremethylester*, $C_6H_9O_3N$; fast farbloses Öl; $Kp._{12}$ ungefähr 180°; sll. in W., swl. in PAe. — Der Äthylester gibt mit fl. NH_3 aktives Pyrrolidoncarbonsäureamid. — Das bei der Reduktion des Äthylesters mit Na und A. gebildete Prolin wurde in Form des Kupfersalzes charakterisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1332—37. 20/5. [8/5.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

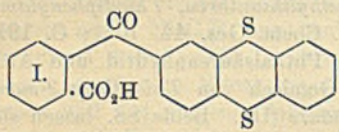


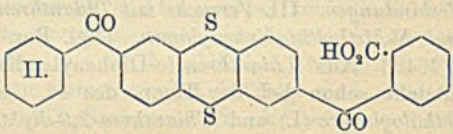
R. Scholl und **Chr. Seer**, *Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen.* III. *Versuche mit Thianthren, Dimethylthianthren, Thiodiphenylamin und N-Methylthiodiphenylamin.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1091; C. **1911**. I. 1848.) Aus *Thianthren* (o-Diphenylendisulfid), Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ entsteht schon bei der Temp. des sd. CS_2 ein Gemisch von *Thianthren-2-monophthaloylsäure* (I.) und *Thianthren-2,9-diphthaloylsäure* (II.). Beide SS. lassen sich zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten, *lin.* oder *2,3-Phthaloylanthren* (III.) und *lin.* oder *2,3,6,7-Diphthaloylthianthren* (IV.) kondensieren. Die stark gefärbten Verbb. III. u. IV. geben beim Erwärmen mit alkal. Hydrosulfit küpenartige Lsgg., die indes keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigen. Um zu prüfen, ob diese Erscheinung mit der linearen Aneinandergliederung der Ringe im Zusamenhang steht, stellten die Vff. ein Phthaloylthianthren mit angularer Struktur dar. Aus 2,6-Dimethylthianthren wurde mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ *2,6-Dimethylthianthren-3,7-diphthaloylsäure* (V.) erhalten, die zu *2,6-Dimethyl-3,4,7,8-diphthaloylthianthren* (VI.) kondensiert werden konnte. Die Lsg. der letzteren Verb. in alkal. Hydrosulfit zeigt eine, allerdings sehr geringe, Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser, so daß man ihr eigentliche Küpenfarbstoffeigenschaften nicht zusprechen kann. Immerhin besteht ein Unterschied gegenüber dem vollkommen affinitätslosen lin. Diphthaloylthianthren, der durch die Methylgruppen allein nicht zu erklären ist, vielmehr auf den Gegensatz von linear u. angular zurückzuführen ist. — Aus dem Verhalten der beschriebenen Phthaloylthianthrene ist zu schließen, daß das Schwefelatom auch durch paarweise Verknüpfung zweier Anthrachinonkerne wie im Thianthren nicht imstande ist, Küpenfarbstoffe zu erzeugen.

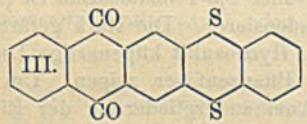
Thianthren-2-monophthaloylsäure, $C_{20}H_{12}O_3S_2$ = I., aus 4 g Thianthren u. 6 g Phthalsäureanhydrid mit 10 g $AlCl_3$ in 60 g sd. CS_2 (8 Stdn.). Die Trennung von gleichzeitig entstandener Diphthaloylsäure gelingt leicht über die NH_4-Salze; das NH_4-Salz der Monophthaloylsäure ist swl., das der Diphthaloylsäure ll. in k. W. Säure I. bildet Krystalle (aus sd. Xylol), F. 219—221°; swl. bis unl. in k. Lösungsmitteln, ausgenommen Nitrobenzol, unl. in sd. Ä., Lg., CCl_4, ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol; violett l. in konz. H_2SO_4. — *Thianthren-2,6-diphthaloylsäure*, $C_{23}H_{16}O_6S_2$ = II., entsteht in besserer Ausbeute bei 24-stdg. Erhitzen von 4 g Thianthren mit

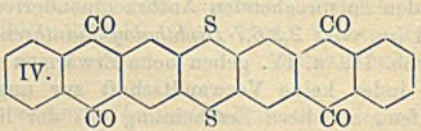
11 g Phthalsäureanhydrid und 18 g $AlCl_3$ in 50 g CS_2; schwierig krystallisierbar, F. unscharf 143—160°; sll. in wss. NH_3, gibt ein in verd. NaOH zwl. Na-Salz; rotstichig dunkelbraun l. in konz. H_2SO_4. — Thianthren-2-phthaloylsäure wird durch konz. H_2SO_4 schon bei 60—65° sulfuriert unter gleichzeitiger Kondensation zu einem Anthrachinonderivat; die entstehende Sulfosäure gibt ein in verd. NaOH swl. Na-Salz. — *Lin.* oder *2,3-Phthaloylthianthren*, $C_{20}H_{10}O_2S_2$ = III., aus der Monophthaloylsäure mit völlig wasserfreiem $ZnCl_2$ bei 230—235° (1 Stde.); dunkelrote Sternchen (aus sd. Nitrobenzol), über 210° dunkler, bei ca. 253° geschm.; unl. in k. A. u. Lg., zll. in sd. Eg. u. Bzl., ll. in sd. Nitrobenzol und Anilin, violettstichig weinrot in konz. H_2SO_4. Mit h. alkal. Hydrosulfit entsteht eine dunkelrotbraune, küpenartige Lsg. — *Lin.* oder *2,3,6,7-Diphthaloylthianthren* (*lin. Dianthrachinoylendisulfid*), $C_{28}H_{12}O_4S_2$ = IV., aus Thianthrendiphthaloylsäure mit konz. H_2SO_4 bei 120—124° (40 Min.); braunrotes mikrokrystallin. Pulver (aus Nitrobenzol), bei 325° noch nicht geschm.; unl. in tiefsd. Mitteln, grasgrün in konz. H_2SO_4. Heißes, alkal. Hydrosulfit gibt eine dunkelrote Lsg.

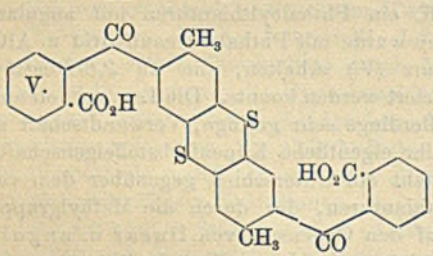
2,6-Dimethylthianthren-3,7-diphthaloylsäure = V., aus 2,6-Dimethylthianthren mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ bei 100—104°; hellrotes Pulver. Gibt mit konz. H_2SO_4 bei 120—124° *2,6-Dimethyl-3,4,7,8-diphthaloylthianthren*, $C_{30}H_{16}O_4S_2$ = VI.; rotbraune, mkr. Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), F. 380—385° unter Zers. Grün l. in konz. H_2SO_4 Beim Erwärmen mit Hydrosulfit und wenig NaOH entsteht eine dunkelrote Küpe, die ungebeizte Baumwolle schwach gelb färbt.

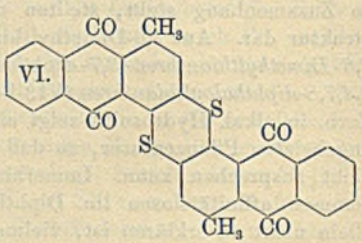


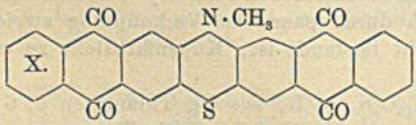


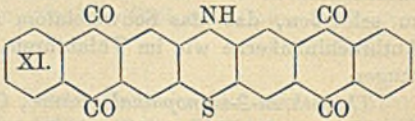








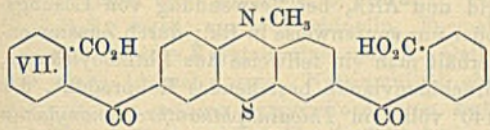


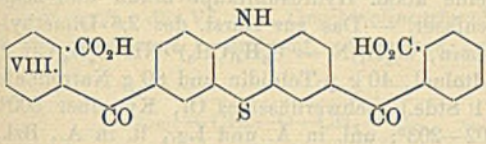


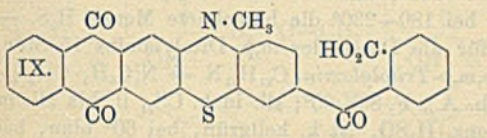
Anmerkung. Verss. mit Phenylsulfid von **R. Scholl** und **E. Heuser**. *Phenylsulfidphthaloylsäure*, $C_{20}H_{14}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4(4) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus Phenylsulfid mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in sd. CS_2 (4 Stdn.); Krystalle (aus Lg.), F. 121—122°, wl. in Lg., leichter in CS_2, ll. in den übrigen Lösungsmitteln, rotviolett in konz. H_2SO_4. Sie gibt ein wl., in seideglänzenden Nadeln krystallisierendes NH_4-Salz, das zu ihrer Reinigung benutzt werden kann. Durch $^1/_2$-stdg.

Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 60° wird sie nahezu völlig sulfuriert, bei höherer Temp. zum entsprechenden Anthrachinonderivat (*Phthaloylphenylsulfidsulfosäure*) kondensiert. 10 Min. mit $ZnCl_2$ auf 270° erhitzt, geht sie über in den *Phenyläther des β-Anthrachinonylmercaptans*, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(\beta)\cdot S\cdot C_6H_5$ (*Phthaloylphenylsulfid*), der mit alkal. Hydrosulfit eine rote Lsg. gibt.

N-Methylthiodiphenylamin und Thiodiphenylamin nehmen in Ggw. von $AlCl_3$ schon beim Kp. des CS_2 2 Phthalsäurereste in die Benzolkerne auf, das Thiodiphenylamin außerdem einen 3. in der Iminogruppe, der sich aber durch Alkalien wieder eliminieren läßt; eine Monophthaloylsäure wurde in keinem Fall beobachtet. Die Reaktionsprodd. sind *N-Methylthiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure* = VII. und *Thiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure* VIII. Säure VII. läßt sich durch Vitriolöl je nach Dauer der Erhitzung in die halbseitig kondensierte Säure IX. oder in das neutrale Thiodianthrachinonylaminderivat X. verwandeln; Säure VIII. gibt analog *lin. Diphthaloylthiodiphenylamin* = XI. Diphthaloyl-N-methylthiodiphenylamin (X.) und Diphthaloylthiodiphenylamin (XI.) geben mit alkal. Hydrosulfit küpenartige Lsgg., aber von so geringer Verwandtschaft zur Pflanzenfaser, daß von Küpenfarbstoffen nicht die Rede sein kann.







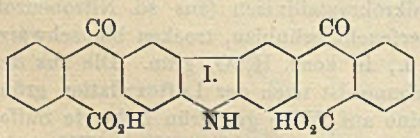
Zur Darst. von *Thiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure*, $C_{28}H_{17}O_6NS$ = VII., kocht man Thiodiphenylamin mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ 6 Stdn. in CS_2 u. spaltet aus dem mit W. zers. Reaktionsprod. die in die Iminogruppe eingetretene Phthalsäure durch 1-stdg. Kochen mit 2-n. NaOH ab. Gelbstichig ziegelrote Blättchen (aus sd. Nitrobenzol), färbt sich über 250° dunkel unter Zers.; ll. in h. A. u. Eg., grün in konz. H_2SO_4, carmoisinrot in rauch. H_2SO_4. Das Na- und NH_4-Salz sind krystallinisch. — *Lin. Diphthaloylthiodiphenylamin* (*lin. Thiodianthrachinonylamin*), $C_{28}H_{13}O_4NS$ = XI., aus Thiodiphenylamindiphthaloylsäure mit konz. H_2SO_4 bei 100—106° (3½ Stdn.), oder direkt aus Thiodiphenylamin mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ bei 105° ohne Lösungsmittel; mikrokrystallinisch (aus sd. Nitrobenzol, Anilin oder Chinolin), F. gegen 380°; wasserfeucht grünblau, trocken blauschwarz, in hochsd. organischen Mitteln dunkelblau l., in konz. H_2SO_4 grün. Die aus der dunkelroten Küpe erhältliche schwache Färbung ist nach der Luftoxydation grünblau. Rauchende H_2SO_4 gibt gegen 200° eine auf Wolle graugrün ziehende Sulfosäure. — *N-Methylthiodiphenylamin-2,7-diphthaloylsäure*, $C_{29}H_{19}O_6NS$ = VII. (mitbearbeitet von **Walter Tritsch**), aus Methylthiodiphenylamin, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in sd. CS_2 (7 Stdn.); gelb, schwer krystallisierbar (aus Cumol), bei ca. 170° dunkel, zers. sich bei höherer Temp. Ll. in h. Eg., Essigester und hochsd. Mitteln; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist olivgrün, in dünner Schicht rotbraun, beim Erhitzen grün. — *Lin-(6,7)-Phthalolyl-N-methylthiodiphenylamin-2-phthalolylsäure*, $C_{29}H_{17}O_5NS$ = IX., aus N-Methylthiodiphenylamindiphthalolylsäure mit konz. H_2SO_4 bei 100—105° (25 Min.); schwarzviolettes Pulver (aus Nitrobenzol), unl. in verd. NaOH, ll. in NH_3. Das Na-Salz zeigt ausgeprägte kolloide Eigenschaften. — *Lin. Diphthaloyl-N-methylthiodiphenylamin* (*lin. N-Methylthiodianthrachinonylamin*), $C_{29}H_{15}O_4NS$ = X., aus N-Methylthiodiphenylamindiphthaloylsäure mit konz. H_2SO_4

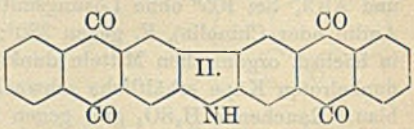
bei 2-stdg. Erhitzen auf 102—105°; Krystalle (aus Anilin), F. gegen 370°, feucht violett, trocken schwarz. Grün l. in konz. H_2SO_4, dunkelrot in h. alkal. Natriumhydrosulfit.

Anhang. Verss. mit Thio-β-dinaphthylamin u. Vorverss. zur Darst. von 2,6-Dimethylthiodiphenylamin. Durch die Konstitution dieser Thiodiphenylaminderivate ist bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. die Angliederung der Phthaloylreste von vornherein in angularer Stellung gegeben. — *Thio-β-dinaphthylamin* tritt mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ bei Verwendung von Lösungsmitteln (CS_2, Lg., Nitrobenzol) nicht oder nur spurenweise in Rk.; durch Zusammenbacken ohne Lösungsmittel bis 145° erhält man ein teilweise aus Phthaloylsäuren, teilweise schon aus Thiodinaphthanthrachinonylamin bestehendes Rohprodukt, das beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 140° völlig in *Thiodinaphthanthrachinonylamin* übergeht. Letzteres ist schwarz, seine alkal. Hydrosulfitküpe braun und zeigt schwache Verwandtschaft zur Pflanzenfaser. — Das zur Darst. des 2,6-Dimethylthiodiphenylamins nötige *m,p-Ditolylamin*, $C_{14}H_{15}N = C_6H_4(CH_3)^3 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)^4$, erhält man am besten aus 20 g m-Jodtoluol, 40 g p-Toluidin und 80 g Natronkalk bei 335—340° (5 Stdn.), dann 370° (1 Stde.); schwerflüssiges Öl, Kp. über 300°. $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$, farblose Würfel, F. 202—203°; unl. in Ä. und Lg., ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton. Die Base gibt mit S bei 180—230° die berechnete Menge H_2S. — Erhitzt man das Reaktionsgemisch für die Darst. des m,p-Ditolylamins 15 Stdn. auf 320—330°, so entsteht außerdem *m,m,p-Tritolylamin*, $C_{21}H_{21}N = N[C_6H_4 \cdot CH_3^3]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3^4$; farblose Nädelchen (aus h. A.), F. 89—90°; sll. in k. CS_2, ll. bis zll. in den übrigen Mitteln. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist k. hellgrün, bei 60° blau, bei 150° olivgrün; die Lsg. in Eg. wird mit konz. HNO_3 hellgrün, beim Erwärmen gelb, dann rot. Mit HCl verbindet sich die Base nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1233—49. 20/5. [1/5.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, und Graz.)

HÖHN.

R. Scholl und **Werner Neovius**, *Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen. IV. Versuche mit Carbazol.* Carbazol reagiert mit Phthalsäureanhydrid u. Aluminiumchlorid mit oder ohne Verwendung von Lösungs-, bezw. Verdünnungsmitteln schon bei mäßiger Temperaturerhöhung, ähnlich dem Thianthren und Thiodiphenylamin (vgl. vorstehendes Ref.) unter B. einer *Carbazoldiphthaloylsäure* (I.), die sich leicht zu einem *Diphthaloylcarbazol* (II.) kondensieren läßt. Letzteres ist infolge des Einflusses der 4 Carbonyle eine stärkere Säure als Carbazol. Aus seiner alkal. Hydrosulfitküpe zieht es im Gegensatz zum lin. Diphthaloylthiodiphenylamin auf ungebeizte Pflanzenfaser.

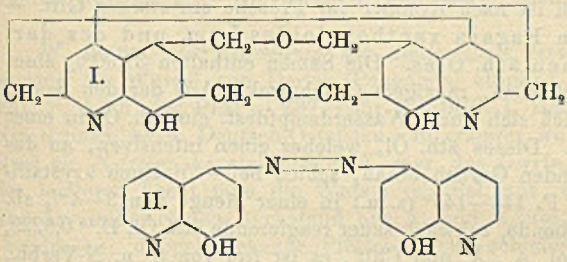




Carbazol-3,6-diphthaloylsäure, $C_{28}H_{17}O_6N$ (I.), entsteht aus Carbazol mit Phthalsäureanhydrid u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol bei 60° (7 Stdn.), in schlechterer Ausbeute, aber reiner in sd. CS_2 (14 Stdn.); das nach der ersten Methode entstehende Prod. enthält auch Carbazol-N-phthaloylsäure, die sich wie das entsprechende Prod. aus Thiodiphenylamin durch sd. NaOH leicht verseifen läßt. Säure I. ist fast weiß, amorph, F. 300 bis 301°; zll. in Nitrobenzol, wl. bis unl. in tiefsd. Mitteln, ll. in Alkalien mit lichtgelber Farbe, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot, mit W. braunrot, dann gelb. — *Lin. (2,3,6,7-) Diphthaloylcarbazol*, $C_{28}H_{13}O_4N$ (II.), aus I. mit konz. H_2SO_4 bei 90° (3 Stdn.), dann 100° (3 Stdn.; goldgelbe Nädelchen (aus sd. Chinolin), außerordentlich beständig. Es zers. sich erst bei sehr hoher Temp. langsam und ist bei 450° noch

nicht geschmolzen. Swl. in hochsd. Mitteln, am besten in Pyridin und Chinolin, rotviolett in konz. H_2SO_4. Die aus der dunkelbraunen Hydrosulfitküpe erhältlichen braunen Baumwollfärbungen werden durch W. oder SS. gelb, durch Alkali wieder braun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1249—52. 20/5. [1/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, u. Graz.) HÖHN.

G. Cohn, *Zur Kenntnis des o-Oxychinolins.* Der schon von MANASSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3846; C. **1902**. II. 1454) beschriebene *o-Oxychinolinalkohol*, $C_{11}H_9O_2N$, wurde aus o-Oxychinolin, Formalin und Natronlauge von neuem dargestellt. Weißes Krystallpulver aus A. Gelb l. in HCl und NaOH. Jodjodkalium gibt einen blauschwarzen, Natriumnitrit einen rostbraunen Nd. Wenn man auf o-Oxychinolin größere Mengen Formalin u. Natronlauge oder diese beiden Reagenzien auf den erwähnten o-Oxychinolinalkohol einwirken läßt, entsteht eine *Verbindung* $(C_{12}H_9O_2N)_x$, die Vf. als „*Oxychinolincarbinol neu*" bezeichnet, und für die er vorläufig die Formel I. annimmt. Amorphes, gelbliches Pulver. Färbt sich am Licht oberflächlich grün; unl. in A. u. Bzl., l. in Pyridin u. Nitrobenzol. Bei 250° noch nicht geschm., bei höherer Temp. zers., ll. in verd. HCl und in Eg. $FeCl_3$ färbt die salzsaure Lsg. grün. Na-Salz. Rein gelb. Liefert mit Diazobenzolsulfosäure einen roten Azofarbstoff.



Die salzsaure Lsg. gibt mit Natriumnitrit, Ferrocyankalium, Pikrinsäure, Ammoniummolybdat u. Rhodankalium-Zinksulfat Ndd. Liefert bei der Oxydation (am besten mit Ferricyankalium) eine *Verb. unbekannter Zus.* Tiefgrünes Pulver; unl. in W. und A.

Loretin (*m-Jod-o-oxychinolin-a-sulfosäure*) liefert beim Erhitzen mit Anilin oder Phenetidin *o-Oxychinolin-a-sulfosäure.* Gelbe Blättchen. Beginnt bei 280° zu sintern.

a-Nitroso-o-oxychinolin liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° *a-Azo-o-oxychinolin* (II.). Braunrote Nadeln mit blauem Schimmer aus Eg. F. 220° unter Zers. Rot l. in konz. H_2SO_4 und HCl. Beim längerem Kochen mit Phenylhydrazin liefert Nitrosooxychinolin das schon bekannte *a-Amino-o-oxychinolin.* Beim Kochen mit schwach alkal. Natriumsulfitlsg. liefert Nitrosooxychinolin eine *Verb. unbekannter Zus.* (wahrscheinlich eine Aminooxychinolinsulfosäure). Rotbraune Nädelchen aus W., wl. in h. A. und in h. W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 498 bis 506. 10/5.) POSNER.

E. Baroni und **O. Borlinetto**, *Lösungsvermögen einer wässerigen Borsäure-Glycerinlösung für Alkaloide.* Vff. schlagen als Lösungsmittel für Alkaloide eine Lsg. von 3,0 g H_3BO_3, 50,0 g Glycerin in W. zu 100 ccm vor. Die betreffenden Alkaloide werden mit der S. gemischt und dann Glycerin und W. zugegeben.

Alkaloid	Kodein	Atropin	Cocain	Morphin	Strychnin	Eserin	Veratrin
l. in W.	1 : 60	1 : 200	1 : 704	1 : 1000	1 : 7000	in Spuren	in Spuren
l. in Glycerin-Borsäure	4%	10%	8%	5,5%	3,5%	7,5%	6%

Vorstehende Tabelle zeigt die Löslichkeit medizinisch häufig gebrauchter Alkaloide in W. und in Glycerin-Borsäurelösung.

Die Löslichkeit der Alkaloide steigt mit dem Gehalte an Borsäure. So löst eine Lsg. mit 7,65% H_3BO_3 20% Chinin, eine mit 15,3% H_3BO_3 40,0%. Eine 15%ige Veratrinlsg. braucht 5,0% H_3BO_3. (Giorn. Farm. Chim. **60**. 193—95. Mai.)

GRIMME.

Physiologische Chemie.

Hans Prieß, *Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe von Fagara xanthoxyloides Lam.* Die Wurzelrinde der genannten Pflanze wird nach KERSTING im Hinterlande von Togo von den dortigen Negern als Arzneimittel, *Kelenmau* genannt, gebraucht. Auf Alkaloide ist die Droge (Synonym: Xanthoxylum senegalense DC. oder Artar Root) bereits von GIACOSA, MORANI u. LOAVE (Gazz. chim. ital. **18**. 362; **19**. 303; C. **87**. 996. 1202; **89**. II. 141) untersucht worden. Das in dem Weichharz der Wurzelrinde enthaltene äth. Öl ist nach KOBERT für Frösche ein starkes Gift. — I. Unters. der Früchte von Fagara xanthoxyloides Lam. und des daraus durch Dest. gewonnenen äth. Öles. Die Samen enthalten 31,90% eines fetten, hellgelben Öles von scharfem, ranzigem Geschmack. Aus der den Samen umschließenden Fruchtschale ließ sich durch Wasserdampfdest. ein äth. Öl in einer Ausbeute von 2,4% gewinnen. Dieses äth. Öl, welches einen intensiven, an das Öl von Cocos nucifera erinnernden Geruch besaß, schied bei —5° einen krystallinischen, N-freien Körper vom F. 144—145° (s. u.) in einer Menge von 3—4% ab. — Das sich bald bräunlich färbende, schwach sauer reagierende äth. Öl, $D.^{15}$ 0,9229, $[\alpha]_D^{15}$ = —1,20°, ist ll. in absol. A., Ä. und Chlf., es ist frei von S- u. N-Verbb., reduziert ammoniakal. Silberlsg., entfärbt $KMnO_4$ bereits in der Kälte, ist methoxylhaltig, beginnt unter 12 mm Druck bei 80° zu sd., geht in der Hauptsache zwischen 140 und 142° über, SZ. 2,19, EZ. 58,51, VZ. 60,70. Enthält *Methyl-n-nonylketon*, einen Aldehyd (Decylaldehyd?), etwas *Caprinsäure*, ferner *Dipenten*, ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, $D.^{14}$ 0,9214, $[\alpha]_D^{14}$ = +4° 16', welches sich in Eg.-Lsg. mit konz. H_2SO_4 erst grün, dann blau und endlich rot, mit H_2SO_4 allein erst braunrot, dann blutrot färbt, und *Linalool*, zum Teil als Linalylacetat.

II. Der krystallisierende Körper der Fruchtschalen. Die vom äth. Öl befreiten Fruchtschalen gaben an A. 2% *Xanthotoxin*, $C_{12}H_8O_4$, ab. Farblose, rhombische, optisch zweiachsige Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 145°, unl. in k. W., wl. in sd. W., swl. in k. absol. A., l. in 2,5 Tln. sd. absol. A., swl. in Ä. u. PAe., leichter in Aceton u. Eg.; die wss.-alkoh. Lsg. reagiert neutral u. gibt weder mit $FeCl_3$, noch mit Bleiacetat Ndd. Die Verb. ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber, beim Erwärmen in Braun übergehender Farbe. Das Mol. enthält eine Methoxylgruppe. Durch 45%ige HNO_3 wird ein Mononitroderivat, $C_{12}H_7O_6N$, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 230°, gebildet, welches die Methoxylgruppe noch enthält. In Chloroformlsg. addiert das Xanthotoxin 2 Atome Brom unter B. des Dibromids, $C_{12}H_8O_4Br_2$, Krystalle aus sd. Xylol, F. 164°, wenig beständig. Das Xanthotoxin ist ein Lacton; durch überschüssiges Alkali wird dasselbe in ein Salz verwandelt, dessen neutrale oder schwach alkal. Lsgg. bereits bei längerem Stehen wieder in das ursprüngliche Lacton und freies Alkali zerfallen. Ein Oxysäureamid, bezw. -imid des Xanthotoxins ließ sich nicht darstellen. — Das Lacton ist ein starkes Fischgift u. übertrifft in dieser Beziehung das indische Derrid.

III. Der krystallisierende Körper der Fagarawurzelrinde, das Fagarol. Zu ca. 1% in der Wurzelrinde, in geringerer Menge in der Stammrinde

enthalten. Zur Isolierung des *Fagarols* kocht man die Rinde mit Bzl. aus, konz. den Auszug und fällt ihn mit PAe. Weiße, geruch- und geschmacklose, optisch zweiachsige Nadeln von der Zus. $C_{20}H_{18}O_6$ u. dem F. 127—128°, unl. in k., wl. in sd. W., swl. in Ä. und PAe., ll. in Bzl., Chlf., CS_2 und Aceton, unl. in Kalilauge. Ist ein Phytosterin; l. in konz. H_2SO_4 mit braungelber, in Weinrot übergehender Farbe, gibt die SALKOWSKI-HESSEsche Rk. mit purpurroter Farbe. Ist methoxylfrei. — An diesen chemischen schließt sich ein pharmakognostischer Teil. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**. 227—67. [10/11.* 1910.] Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Hans Prieß, *Pflanzenlactone als Fischfanggifte.* (Vgl. vorst. Ref.) Wie das Xanthotoxin wirken auch die von J. HERZOG (Arch. der Pharm. **247**. 563; C. **1910**. I. 757) aus der Meisterwurz isolierten Lactone *Oxypeucedanin, Osthol* u. *Ostruthin*, ferner das *Cumarin* u. die *Oxycumarine*, sowie das aus den Blättern von Tephrosia Vogelii isolierte *Tephrosin* als starke Fischgifte. Der letztere Körper besitzt unter den bisher bekannten Fischbetäubungsmitteln die größte Wirksamkeit. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**. 267—70. [10/1.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz, *Zur Kenntnis der Bestandteile einiger Derrisarten.* Untersucht wurden die Wurzel von Derris (Pongamia) elliptica Benth. (vgl. TH. VAN SILLEVOLDT, Arch. der Pharm. **237**. 595; C. **1900**. I. 208) und Derris Stuhlmanni aus Neu-Guinea, bezw. Deutsch-Ostafrika. In ersterer wurde außer Fett, Farbstoff und Harz ein N-freier, krystallinischer Körper, das *Derrin*, aufgefunden. Zur Isolierung des letzteren kocht man die Wurzel mit Bzl. aus, dunstet das Lösungsmittel ab und krystallisiert den Rückstand aus A. und Ä. um. Farblose, feste, gestreckte, rhombische, doppelbrechende Plättchen mit schiefer Auslöschung (Auslöschungswinkel 36°) aus Ä., lange Platten mit gerader Auslöschung aus A., sintern bei 153°, erweichen bei 157°, schm. ziemlich scharf bei 158°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., schwerer in k. A. u. k. Ä. Ist, wie die wss. Auskochung der Wurzel, ein starkes Fischgift. Die Wurzel der zweiten Derrisart enthielt einen Wachsalkohol, Fett und Schleim. (Arch. der Pharm. **249**. 298—305. 22/5. [März.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Wolff, *Über einige Reduktionsphänomene des Oxyhämoglobins.* (Vgl. J. WOLFF, DE STÖCKLIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 729; C. **1911**. I. 1307.) Die *Reduktion des Oxyhämoglobins mittels* $(NH_4)_2S$ und die nachfolgende Oxydation durch Schütteln mit Luft läßt sich im Laufe von $2^1/_2$—3 Stdn. ca. 25 mal ausführen. Nach dieser Zeit ist das Oxyhämoglobin völlig zers. und nicht mehr reaktionsfähig. Die Zers. ist eine Folge der Rkk., bezw. der dabei gebildeten Reaktionsprodd. Bloße Digestion mit Sulfid allein bewirkt keine Zers. und gestattet, noch nach 20 Stdn. die Oxydations- und Reduktionsphänomene hervorzurufen. Die Geschwindigkeiten, mit der sich diese vollziehen, sind von der Temp. abhängig, betragen 35 Minuten bei 9°, 18 Minuten bei 14°, $6^1/_2$ Minuten bei 21°, 3 Minuten bei 28° und 45 Sekunden bei 35°. — Der von EWALD (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **116**. 334; C. **1907**. I. 649) beobachtete günstige *Einfluß der Blutkatalase auf die Reduktion des Oxyhämoglobins durch* $(NH_4)_2S$ ist nicht eine Eigenschaft der Katalase selbst, sondern eines Begleitstoffes, der durch die Hitze nicht zerstört wird, und der durch Porzellanfilter filtriert. Aktivierende Stoffe finden sich auch im Milchserum, gekochten und filtrierten Macerationen verschiedener Käse, Malz, Bohnen Hefe etc. Diese Stoffe sind auch imstande, die Reoxydation des Hämoglobins zu beschleunigen. — Läßt man in einer filtrierten Maceration von Roquefortkäse eine Mikroorganismenflora ansiedeln, so vermag diese die reduzierende Rolle des $(NH_4)_2S$ zu übernehmen. Hierbei erfolgt aber keine Zers. des Oxyhämoglobins, und die

aufeinanderfolgenden Reduktionen und Oxydationen lassen sich beliebig wiederholen. Die Fl. besitzt keine reduzierenden Eigenschaften mehr, wenn die Mikroorganismen durch Tonfilter zurückgehalten werden. Ein aus dieser Flora isolierter Coccus besitzt in seiner Kulturflüssigkeit eine deutlich reduzierende Wrkg., verliert sie beim Waschen mit destilliertem W. und erhält sie wieder durch Zugabe einer verd. sterilen Maceration von Käse, Malz oder Bohnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1332—34. [15/5.*].) GUGGENHEIM.

Augustin Wróblewski, *Die löslichen Fermente des Gehirns* wurden in folgender Weise nachgewiesen. Die Gehirne wurden von Membranen befreit, zerrieben durch Leinwand gepreßt und mit 2 Vol. W. abermals zerrieben. Die *Katalasewrkg.* dieses Breies zeigte sich an H_2O_2, sie war schwach in dem durch Chamberlandkerzen passierten Filtrat und bestand auch noch bei Zugabe von Essigsäure. Die Anwesenheit von *Peroxydase* manifestierte sich bei Ggw. von H_2O_2 am Guajacharz, Hydrochinon, Pyrogallol und bisweilen am Guajacol. *Lipasen* zeigten ihre Wrkg. an Lecithin und Monobutyrin, nach der Behandlung mit NaCl-Lsg. oder mit Essigsäure sind sie im Filtrat nachweisbar. *Amylase* wurde durch die Hydrolyse von Stärke nachgewiesen. Ferner ergab sich das V. von Fermenten, welche Arbutin und Salol zu spalten vermögen. Oxydasen, Proteasen, Inulase und Invertase konnten nicht gefunden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1334—37. [15/5.*].) GUGGENHEIM.

F. Achalme und **M. Bresson**, *Einfluß der Viscosität des Mediums auf die Fermentwirkungen.* Die *Reaktionsgeschwindigkeit fermentativer Vorgänge* zeigte sich in hohem Grade abhängig von der Viscosität des Milieus. Variiert man z. B. die Viscosität einer Hefeaufschwemmung durch Zusatz von Glycerin oder Mannit, so vergrößern sich die zur Vergärung von 25, bezw. 50% einer Saccharoselsg. nötigen Zeiten in derselben Weise. Ebenso zeigen die Wrkgg. des Emulsins, der Amylase, des Trypsins u. der organischen u. anorganischen Oxydasen eine der Viscosität umgekehrt proportionale Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Umstand erklärt verschiedene sich widersprechende Befunde beim Studium der Fermentwrkgg. und gestattet, den Einfluß der Konzentration, der Wärme und der Reaktionsprodd. auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Fermentprozesse durch eine einfache, mit den Massenwirkungsgesetzen im Einklang stehende logarithmische Formel auszudrücken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1328—30. [15/5.*].) GUGGENHEIM.

S. J. Meltzer, *Über die Verteilung und Wirkung von gelösten Substanzen bei entherzten Fröschen.* Die Verss. beweisen, daß auch im zirkulationslosen Froschkörper eine wirksame Verteilung gel. Substanzen erfolgen kann. So verursachte *Adrenalin* nach Injektion in den Lymphsack oder in die Beine in 60—90 Minuten Pupillendilatation. *Strychnin* bewirkt Tetanus u. Lähmungen wie beim normalen Tier. *Morphin* entfaltet eine primäre Depression, die von einer Hyperästhesie gefolgt ist; diese Wrkgg. treten rascher u. nach kleineren Dosen (12—15 mg) ein als bei intaktem Herzen. Nach diesen Befunden muß ein durch die Gewebsspalten erfolgender Verteilungsmodus angenommen werden, der im Gegensatz zum kardiovaskulären App. den individuellen Organen eine größere Autonomie und den eingeführten Substanzen eine gewisse lokale Wrkg. erlaubt. (Zentralblatt f. Physiol. **25**. 49—53. 15/4. [4/4.] New-York. Physiol.-pharmakol. Abt. d. ROCKEFELLER-Inst.) GUGGENHEIM.

Albert Berthelot, *Untersuchungen über das Dijodtyrosin und seine eventuelle therapeutische Verwertung.* Die an Kaninchen u. Affen durch intravenöse Injektion einer wss. Lsg. des Dinatriumsalzes des Dijodtyrosins festgestellte Ungiftigkeit der

Verb. gestattete die Ausdehnung der Unters. auf den Menschen. An einem Syphilitiker zeigten sich nach intravenöser u. intramuskulärer Einführung von 2 g keine schädlichen Wrkgg. u. keine Anzeichen von Jodismus. Vf. hält eine therapeutische Verwertung des Präparates für denkbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1323 bis 1325. [15/5.*].) GUGGENHEIM.

Charles C. Haskell, *Physiologische Gehaltsbestimmung von Digitalis.* Eine Zusammenstellung der wichtigsten physiologischen Methoden. Vf. faßt seine Beobachtungen wie folgt zusammen: 1. Die verschiedene Rk.-Fähigkeit von Fröschen macht diese zu einer Gehaltsbest. unbrauchbar. — 2. Meerschweinchen eignen sich sehr gut zu den Unterss. — 3. Die Methode der letalen Dosis ist unsicher, weil sämtliche Herztonica so wirken. (Amer. Journ. Pharm. **83**. 201—11. Mai. Indianopolis. Pharmakolog. Lab. von ETI LILLY & Co.) GRIMME.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Will, *Liebicin.* Das unter dem Namen *Liebicin* in den Handel gebrachte *Desinfektions-* und *Reinigungsmittel* besteht aus unreiner Natronlauge und den Bruchstücken von Senf- und verschiedener Unkrautsamen. Der Wert steht zu dem Handelspreis in keinem Verhältnis. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 235—36. 13/5. [April.] München.) PINNER.

Raymond Ross und **Joseph Race**, *Konstanten von Hühner- und Truthahnfett.* Es betrug:

	Fett		Fettsäuren	
	Huhn	Truthahn	Huhn	Truthahn
$D.^{37,7}$	0,9065	0,9090	0,8866	0,8990
VZ.	204,6	191,6	208,3	195,0
Mol.-Gew.	—	—	270,0	287,0
Jodzahl (WIJS)	71,5	66,4	73,6	70,7
REICHERT-MEISZLsche Zahl	1,8	3,8	—	—
POLENSKEsche Zahl	2,1	1,6	—	—
HEHNERsche Zahl	94,6	95,1	—	—
F.	23—27°	31—32°	27—30°	37—38°
Ricinoleinsäure	—	—	13,7%	9,9%
Acetylzahl	—	—	25,4	18,4
Refraktion bei 50° (ZEISZ)	47,5	46,0	36,5	32,5

Die Fette waren optisch inaktiv. (The Analyst **36**. 213. Mai. [5/4.*].) RÜHLE.

W. Lenz, *Buschsalz.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **20**. 225; C. **1910**. II. 174.) Das von den Eingeborenen im Bezirk Ssongea durch Auslaugen der Asche von Cyperus Haspan L. gewonnene Buschsalz, ein hellbräunlichgraues, feinkörniges Pulver, enthielt 2,29% W. (bei 180°), 0,35% in W. Unlösliches, in welchem Silicate, Phosphate, Ca, Fe u. Mn nachgewiesen wurden, 0,25% SiO_2, 0,23% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 18,48% K_2SO_4 u. 77,77% KCl. Der Rest von 0,53% bestand aus Spuren von Na, Ca, Mg und nicht bestimmbaren organischen Stoffen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**. 270—72. [4/4.] Berlin. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Paul Artmann, *Studie über Thermalemanatorien mit besonderer Berücksichtigung der Einrichtungen in Bad Teplitz-Schönau.* Da die Menge *Emanation*, welche durch Trinkkuren in den Organismus gelangt, sehr gering ist, muß eine günstigere therapeutische Wrkg. durch Benutzung von Inhalatorien oder Emanatorien erzielt werden. Für eine möglichst günstige Ausnutzung der *Aktivität* des Wassers ergeben sich folgende Grundbedingungen: große Berührungsfläche zwischen W. u. Luft, genügende Aktivität des W., möglichst kleiner Kammerraum. Die Ausnutzung ist um so vollkommener, je weniger W. gleichzeitig mit der Luft in Berührung steht. Sie wird um so unvollständiger, je länger die Kammer in Betrieb ist. Es empfiehlt sich daher bei der Anlage von Emanationskammern, das W. zunächst in feinem Sprühregen unter geringem Druck nach aufwärts strömen zu lassen und dafür zu sorgen, daß es durch öfteres Auffallen gegen Kanten geteilt und seiner Geschwindigkeit beraubt wird. — Bei den Teplitzer *Thermen* hat man es mit einer Summenwrkg. von Wasserdampf, Wärme u. Emanation zu tun; hinzu kommt ferner noch die nicht unbeträchtliche Salzmenge in der Kammerluft, welche das h. W. versprüht. (Z. f. Balneologie, Klimatologie u. Kurorthygiene **4**. 53—57. Reichenberg; Sep. v. Vf.) BUGGE.

Victor C. Vaughan, James G. Cumming und **John H. Wright**, *Proteinfieber.* Kontinuierliches Fieber mit bei Typhus ähnlichen Kurven kann man bei Kaninchen durch wiederholte subcutane Einspritzungen von Eiereiweiß erzeugen. Der N im Harn nimmt zu, das Volumen des letzteren ist vermindert. Das Fieberserum digeriert das homologe Eiweiß in vitro, jedoch ist die Rk. nicht spezifisch. Fieber ist ein Resultat parenteraler Digestion des Eiweißes; es gibt zweierlei parenterale proteolytische Enzyme, spezifische und nicht spezifische, erstere sind humoraler Herkunft, letztere entstehen aus dem fixen Gewebe.

Fremde Eiweißstoffe, ins Blut eingeführt, ob lebend oder getötet, geformt oder in Lsg., verschwinden zum größeren Teil aus dem Blutkreislaufe und werden in verschiedenen Geweben, deren Zellen die spezifischen Enzyme für die Digestion der fremden Eiweißstoffe erzeugen, deponiert. Die unternormale Temp., welche dem Fieber folgen kann, ist eine Folge der giftigen Wrkg. der Prodd. der parenteralen Digestion. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. Teil. **9**. 458 bis 489. 13/5. [11/2.] Hyg. Lab. d. Univ. Michigan.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Jan Struthers Stewart, *Herstellung und Anwendung von Serumpräparaten.* Allgemeine Mitteilungen über die Herst. von Serumpräparaten, ihre Gehaltsbest. u. die Methodik des Impfens. (Pharmaceutical Journ. [4] **31**. 661—62. 3/12. 1910.) GRIMME.

H. C. Fuller, *Die Anwesenheit von Arsenik im Überzug von Tabletten.* Vf. hat mit Schokolade überzogene Tabletten untersucht. Die angebliche Schokolade bestand aus arsenikhaltigem braunem Eisenoxyd, während das Innere der Tabletten frei davon war. Jede Tablette enthielt 0,000026 g As_2O_3, was etwa 1 Teil As_2O_3 auf 10000 Teile der Tabletten entspricht. Beim Genuß der vorgeschriebenen Menge der Tabletten würde $^1/_7$ der für Erwachsene höchstens zulässigen Menge As_2O_3 konsumiert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 254. 1/4. [6/2.].) STEINHORST.

C. K., *Über Boroform.* Zur Darst. des Boroforms erhitzt man Glycerin und Borax so lange, bis eine glasartige, fadenziehende Masse entsteht, welche die Zus. $(C_3H_5)_4(H_2BO_3)_2(HNaBO_3)_2(OH)_6O$ besitzt, in W. u A. ll. ist u. bei 153—155° schm. Dieses Tetraglycerinobornatron wird mit Formaldehyd kondensiert, wobei eine Verb. von der Formel $[(C_3H_5)_4(H_2BO_3)_3(HNaBO_3)_2(OH)_5O_2]_2CH_2$ entsteht. Dieser Körper ist die Basis des Boroforms. Letzteres ist eine klare, fast farblose Fl., welche einen Zusatz von Phenolphthalein und zur Verdeckung des Formaldehydgeruchs einen solchen von Riechstoffen erhalten hat. Beim Verdünnen des Boroforms mit W. tritt Spaltung in Glycerin, Borax und Formaldehyd ein, und die Lsg. färbt sich infolge der Ggw. von Phenolphthalein schwach rot. (Pharm. Post **44**. 365—66. 5/5. Klosterneuburg. Lab. d. Firma PHILIPP RÖDER, G. m. b. H.) DÜSTERBEHN.

P. W. Danckwortt, *Extractum Belladonnae und Hyoscyami.* Vf. hat aus frischem und getrocknetem Kraut, bezw. aus ebensolchen Blättern von Belladonna gleicher Ernte Extrakte dargestellt u. deren Aschen- und Alkaloidgehalt bestimmt. Es ergab sich, daß die Blätter weniger Alkaloid enthalten, als das ganze Kraut, daß man durch Perkolation von trockner Droge ein alkaloidreicheres Extrakt und eine größere Extraktausbeute erhält, als nach dem Verf. des D.A.B. IV., daß das Extrakt aus trocknem Kraut zwar alkaloidreicher als dasjenige aus trocknen Blättern ist, letztere aber eine größere Extraktausbeute liefern als ersteres, und daß die internationale Vorschrift eines Wassergehalts von 10 auf 15% abgeändert werden muß. — Ebenso wurden 2 Bilsenkrautextrakte dargestellt, eins nach dem Verb. des D.A.B. IV., das andere durch Perkolation von trocknen Blättern. Die Resultate entsprachen etwa denjenigen, die beim Belladonnaextrakt erhalten wurden. Auffallend war der geringe Alkaloidgehalt (0,146% aus frischem Kraut, 0,355% aus trocknen Blättern. (Arch. der Pharm. **249**. 247—53. 22/5. Breslau.) DÜSTERBEHN.

A. Kneip, N. Ney und F. Reimers, *Quantitative Bestimmung des Cantharidins in Canthariden und Cantharidentinktur.* Es handelt sich um ein ausführliches Referat von H. EMDE über die Ergebnisse der von den genannten 3 Autoren unternommenen, preisgekrönten Bearbeitung der von der HAGEN-BUCHHOLZschen Stiftung des D.A.V. für das Jahr 1909/10 gestellten Preisaufgabe. — *Cantharidin* ist sowohl für sich wie auch mit Dämpfen von Lösungsmitteln flüchtig. REIMERS fand beim Erhitzen von Cantharidin folgenden Gewichtsverlust in %:

Angewandte Menge	Temp.	Gewichtsverlust nach Verlauf von						
		1	2	3	6	12	18	24 Stdn.
0,2719	15°	0	0	0	0	0	0	0
0,2115	40°	0	0	0	0	0,047	0,094	0,141
0,2270	50°	0	0	0,088	0,176	0,308	0,440	0,528
0,2112	60°	0	0,095	0,190	0,379	0,568	0,757	0,946
0,3009	80°	0,186	0,385	0,571	0,836	1,321	1,823	2,308
0,2343	100°	2,475	5,975	9,219	13,530	26,402	39,223	45,966

Beim Verdampfen einer Lsg. von 0,2—0,3 g Cantharidin in 100 ccm Lösungsmittel gingen mit den Dämpfen über: Mit Chlf. bei 100° 1,71% (mit 200 g Chlf. 3,26%), bei 75° 0,25% (mit 200 g Chlf. 1,25%), mit Ä. 0,11%, mit Aceton 0,21%, mit Bzn. 0,27%, mit A. 0,85%, mit Bzl. 0,92%, mit Essigester 2%, mit W. 4,67%. Cantharidin ist l. in Aceton 1 : 35, in Ä. 1 : 923, in absol. A. 1 : 557, in 95%ig. A. 1 : 583, in Bzn. 1 : 26316, in Bzl. 1 : 475, in Chlf. 1 : 66,7, in Essigester 1 : 71, in

30%ig. Essigsäure 1:109, in Mandelöl 1:1029, in CS_2 1:510, in 1%ig. H_2SO_4 1:8000, in 17%ig. H_2SO_4 1:877, in k. W. 1:5291, in h. W. 1:617.

Es folgt nunmehr eine kritische Nachprüfung der bisher für die quantitative Cantharidinbest. vorgeschlagenen Methoden. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen schlägt NEY zur Best. des Cantharidins in Canthariden die PANCHAUDsche, bezw. SIEGFRIEDsche Methode mit einigen Abänderungen, REIMERS eine kombinierte Methode FROMME u. D.A.B. V. und KNEIP eine eigene vor. Zur Best. des Cantharidins in Cantharidentinktur empfiehlt NEY die Methode von GREENISH und WILSON, während KNEIP die genannte Methode etwas vereinfacht hat. — Anhang. KNEIP fand in den Canthariden 7,45—11,58% W. und 5,54—6,99% Asche, REIMERS 5,571—7,261% W., 8,774—12,261% Fett u. 6,959—9,085% Asche. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **249**. 259—85. 22/5.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Arthur L. Day und **Robert B. Sosman**, *Die Schmelzpunkte der Mineralien im Lichte neuer Untersuchungen mit dem Gasthermometer.* Da die Vff. zu korrekten F.-Beststt. gelangt sind (vgl. DAY u. SOSMAN, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 93 u. SOSMAN, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **30**. 1; C. **1910**. I. 1085; II. 1109), die Temperaturmessungen des geophysikalischen Laboratoriums aber noch auf den von der Reichsanstalt angegebenen Methoden basieren, macht sich eine Umrechnung auf die neue Skala notwendig. Die Resultate dieser Umrechnung werden in 2 Tabellen bekannt gegeben. Die für die neue Skala benutzten *Fixpunkte* sind an den zitierten Stellen bereits angeführt worden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **31**. 341—49. Mai. Geophys. Lab. Carnegie Institution of Washington.) ETZOLD.

V. Goldschmidt und **R. Schroeder**, *Über Korund.* Vff. beschreiben Sapphire von Ceylon und Rubine von Birma und geben eine eingehende Schilderung der überhaupt am Korund beobachteten Flächen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **29**. 461—88. Heidelberg.) ETZOLD.

L. Duparc und **H. C. Holtz**, *Notiz über die chemische Zusammensetzung einiger Platinerze aus dem Ural.* Vff. geben in der als vorläufige Mitteilung bezeichneten Arbeit Analysen der Lagerstätten von Nijni Taguil, vom Iss, Koswinsky, Tilaï-Kanjakowsky, der Gussewa und der Barantcha. Es zeigt sich, daß die Zus. des derselben primären Lagerstätte im Dunit entstammenden Erzes ziemlich erheblich schwankt, daß die Erze benachbarter Dunitlagerstätten nicht analog sind, daß aber augenscheinlich jeder Lagerstätte eine bestimmte und in gewisser Hinsicht charakteristische Platinerzsorte entspricht, und die aus den Pyroxeniten gewonnenen Erze gleichmäßigere Zus. aufweisen, als die aus dem Dunit stammenden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **29**. 498—504.) ETZOLD.

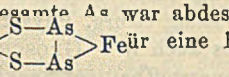
Frank L. Hess und **Roger C. Wells**, *Ein Strüveritvorkommnis.* Vff. heben hervor, daß eigentlicher Strüverit, so wie PRIOR u. ZAMBONINI (Min. Mag. **15**. 78; C. **1909**. II. 378) sich denselben denken, bisher nicht nachgewiesen war, sie lassen diesen Namen dem von ihnen beschriebenen Mineral, um die Literatur nicht mit neuen Namen zu belasten. Der Pegmatitgang der Ettamine bei Keystone in den Black Hills von Süddakota zeichnet sich durch riesige Krystalle aus, es wurden 42 Fuß lange u. 3—6 Fuß dicke Spodumenkrystalle, 50—60 Pfund schwere Kassiteritmassen und 600 Pfund schwere Columbitaggregate gefunden. Der Mikroklin,

Beryll und Muscovit dieses Ganges erwies sich lokal imprägniert mit bis 5 mm langen tetragonalen Krystallen eines schwarzen, undurchsichtigen Minerals mit Härte 6—6,5, D. 5,25 u. schwacher Radioaktivität. Die unten stehende Analyse führt annähernd auf die Formel $Fe(Ta,Cb)_2O_6 \cdot 6TiO_2$. Das Mineral besteht demnach aus Titanoxyd und Eisentantalat und -columbat, von denen das erstere vorwiegt. Während das von PRIOR und ZAMBONINI analysierte Mineral entschieden dem Ilmenorutil zuzurechnen ist, gehört das vorliegende mit Sicherheit zu der Mineralgruppe, welche die genannten Autoren als Strüverit bezeichnen wollten.

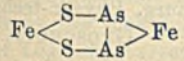
TiO_2	SnO_2	FeO	Ta_2O_5	Cb_2O_5
49,1	1,3	7,5	35,7	6,4

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **31**. 432—42. Mai.) ETZOLD.

A. Beutell, *Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Arsenkies.* Der Vf. untersuchte mit Hilfe seiner Quecksilberluftpumpe (vgl. Chem.-Ztg. **34**. 1342; C. **1911**. I. 365), ob es im Kathodenvakuum gelingt, aus Arsenkies das As quantitativ abzudest. Nachdem ein Teil des As abdest. war, trat plötzlich eine explosionsartige Zers. ein. Die Methode wurde dann derart abgeändert, daß das Arsenkiespulver im Destillationsrohr direkt geröstet und dann erst der Dest. im Kathodenvakuum unterworfen wurde. Ein Zerstäuben des Pulvers trat hier nicht ein. Die Dest. war nach 3 Stdn. beendet, das gesamte As war abdest. (die *Abtrennung des Arsens* durch Dest. im Kathodenvakuum für eine Reihe von As-haltigen Mineralien von Nutzen sein).



Auffallenderweise destillierte der Schwefel trotz der hohen Temp. (dunkle Rotglut) nicht beim Rösten, sondern erst im Kathodenvakuum über. Der abdest. S rührt demnach nicht von freiem S her, sondern entstammt einem höheren Sulfide, welches nur der Formel FeS_2 entsprechen kann. Da der Schwefel erst nach dem Rösten auftritt, kann sich das Sulfid erst während des Röstens gebildet haben, u. zwar wegen der Leichtigkeit der Umbildung wohl nur infolge einer Umlagerung im Molekül selbst. Da für die B. von FeS_2 zwei S-Atome erforderlich sind, so muß dem Arsenkies mindestens die doppelte Molekularformel $Fe_2As_2S_2$ zukommen. Der Vf. verwirft die GROTHsche, sowie die von anderen Forschern aufgestellte Konstitutionsformel und schlägt selbst die nebenstehende vor. Die Gründe für diese Formulierung sind die folgenden. Das As oxydiert sich mit großer Leichtigkeit, wie das Auftreten von Arsenigsäureanhydrid bei der Röstung beweist, während der S an das Fe als FeS_2 gekettet bleibt. Die leichte B. von FeS_2 zeigt, daß das eine der beiden Fe-Atome vom S gebunden, das andere beim Rösten leichter oxydiert wird. Das wäre zu erklären. Bei nebensteh. Formel kann sich an Stelle des Ringes As_2Fe, welcher bei der Oxydation zerstört wird, direkt der neue Ring FeS_2 zusammenschließen. — Das Auftreten von S im Kathodenvakuum nach vorangegangener Röstung erklärt auch das Abdest. von S aus dem ungerösteten Arsenkies. Offenbar ist schon von vornherein ein kleiner Teil des As und des Fe oxydiert, und zwar unter gleichzeitiger B. von FeS_2. Eine besondere Feststelllung erwies, daß die Menge des im Arsenkies durch langsame Oxydation an der Luft vorgebildeten FeS_2 0,49% betrug. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1911**. 316—20. 15/5. [Februar.] Mineral. Inst. d. Univ. Breslau.) BLOCH.



M. Rakusin, *Naphthologie in Rußland.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1910. (Petroleum **6**. 881—87. 17/5.) BLOCH.

Analytische Chemie.

F. Mylius und C. Hüttner, *Über die Anwendung von Äther in der Metallanalyse.* (Vgl. MYLIUS, Ztschr. f. anorg. Ch. **70.** 203; C. **1911.** I. 1609.) Vff. vermischten die je 1 g Metall entsprechende Chloridmenge mit je 100 ccm W., bezw. Salzsäure verschiedener Konzentration (1, 5, 10, 15, 20% HCl), schüttelten die Mischung ohne Rücksicht auf einen event. Nd. mit je 100 ccm Ä. bei ca. 18° durch u. ermittelten die in den Ä. übergegangene Metallmenge. *Silberchlorid* und *Bleichlorid* sind an sich in Ä. fast unl. u. werden weder aus wss., noch aus salzsaurer Lsg. merklich aufgenommen. Die *Chloride von Kupfer, Zink, Nickel, Platin, Palladium* werden aus den Lsgg. durch Ä. nur spurenweise, *Iridiumchlorid* aus stark salzsaurer Lsg. beträchtlich, die *Chloride von Eisen, Arsen, Antimon, Zinn, Tellur* aus wss. Lsg. kaum merklich, aus salzsaurer reichlich aufgenommen, wobei das Maximum bei verschiedenen Konzentrationen an HCl liegt. *Goldchlorid* wird den Lsgg. als $HAuCl_4$ durch Ä. zu über 90% entzogen, wenn dieselben wenigstens 2% freien HCl enthalten, weniger leicht aus wss. Lsg. *Quecksilberchlorid* verhält sich umgekehrt; aus wss. Lsg. geht es zu 69% in den Ä., während salzsaure Lsgg. fast nichts abgeben. Die in Ä. leichter l. Chloride sind zugleich diejenigen, welche wasserfrei leicht flüchtig sind. Außer Ä. sind für diese Chloride auch HCl, A., Bzl., PAe., Chlf., CS_2, Essig etc. mehr oder weniger gute Lösungsmittel; bei $HgCl_2$, $AuCl_3$ u. $FeCl_3$ gilt dies auch für W., während bei As, Sb, Te, Sn die Löslichkeit durch das Auftreten sauerstoffhaltiger Reaktionsprodd. gestört wird. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original und seine Kurvenzeichnung verwiesen werden.

Das dem $AuCl_3$ gegenüber abweichende Verhalten des $HgCl_2$ glauben Vff. dadurch erklären zu sollen, daß ersteres große Neigung besitzt, mit salzsaurem Ä. Doppelchloride zu bilden, letzteres nicht. Durch Ggw. fremder Metallchloride ($PbCl_2$, $CuCl_2$, NaCl, KCl, bei Hg auch HCl), welche komplexe Verbb. geben, wird das Ausschütteln von Au und Hg behindert.

Zuletzt wird die *Anwendung des Äthers für analytische Trennungen* besprochen. Vff. kommen zu dem Schluß, daß das Ausschütteln mit Ä. nur für die Analyse von Goldlegierungen mit einem Gehalt von Platinmetallen Vorteile bietet (vgl. MYLIUS, l. c.). Vielleicht könnte diese Methode auch bei der *Prüfung von unreinem Quecksilber* zweckmäßig sein; zur Unters. von Amalgamen ist sie jedenfalls nicht brauchbar. *Antimon* läßt sich zwar als Pentachlorid aus Lsgg. mit 20% HCl durch Ä. extrahieren u. so annähernd von Pb, Ni, Zn etc. trennen; ein Teil des Sn, As (als Arsensäure angewandt) und eine Spur Cu geht aber mit in die äth. Schicht über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44.** 1315—27. 20/5. [10/4.*] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Ernst Plenske, *Zur Wertbestimmung der Gesteine.* Nachdem Vf. früher (Sprechsaal **42.** 74; **43.** 3. 19; C. **1909.** I. 1362; **1910.** I. 1462) an bestimmten Beispielen gezeigt hat, wie der Wert von Gesteinen für die *Glasindustrie* und *Keramik* berechnet werden kann, verallgemeinert er jetzt diese Berechnungsmethode. Er gelangt in im Referat nicht wiederzugebender Weise aus den in 100 Gewichtsteilen des Kunstprod. enthaltenen Gewichtsteilen des zu bewertenden Gesteines an einfachen oder komplexen oxydischen Bestandteilen, ferner aus den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandteile zur Menge eines aus ihnen zweckmäßig ausgewählten Bestandteiles, schließlich aus den Gewichtsteilen des fertigen Prod., welche aus 100 Gewichtsteilen des zu bewertenden Rohstoffes und aus den Gewichtsteilen der erforderlichen, ihrem Wert nach bekannten Zusatzmittel erhalten werden zu einem

System von Gleichungen, die nach den gewöhnlichen Methoden oder mit Hilfe der Determinantenlehre berechnet werden können. An einem Beispiel wird gezeigt, welchen Wert der Leucitophyr besitzt, wenn er zur Herst. grünen Glases verwendet wird. Ein weiteres Beispiel lehrt, daß derselbe Leucitophyr einen ganz anderen Wert besitzt, wenn er statt Melaphyr mit Zusatzmitteln zu einem grünen Glas verschmolzen wird. (Sprechsaal **44**. 311—13. 25/5.) ETZOLD.

L. Rosenthaler, *Hydrargyrometrische Studien.* (I. Mitteilung.) Zu den Beststt. sind erforderlich: 1. Eine $^1/_{10}$-n. Mercurinitratlsg., erhalten durch Auflösen von 16,201 g Mercurinitrat oder 10,8 g Hg ad 1 l unter Zusatz von HNO_3. — 2. Eine $^1/_{10}$-n. Ammoniumrhodanidlsg. — 3. Gesättigte, mit etwas HNO_3 versetzte Ferriammoniumsulfatlsg. — 4. Konz. HNO_3, frei von salpetriger Säure. Man versetzt die zu titrierende Lsg. mit überschüssigem Mercurinitrat, schüttelt um, gibt 2 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. u. so viel HNO_3 hinzu, daß möglichst Entfärbung eintritt, u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Ammoniumrhodanidlsg. Ruft der erste Tropfen Rhodanidlsg. bereits eine Färbung hervor, so muß noch Mercurinitratlsg. zugesetzt werden. Der Umschlag ist nicht ganz so scharf, wie bei den argentometrischen Beststt., doch läßt sich meist eine Verschärfung erzielen, wenn man die Fl. mit chlorfreiem Alkalinitrat sättigt, was sich besonders bei der Best. der HCN als nützlich erwiesen hat. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Mercurinitratlsg. = 2,7018 mg HCN, 6,511 mg KCN, 5,846 mg NaCl, 11,902 mg KBr, 16,602 mg KJ, 15,484 mg FeJ_2. Zur Best. von Chloriden u. von Blausäure in Benzaldehydcyanhydrin ist die Methode nicht brauchbar. — Bei der Best. *der Jodide und des FeJ_2 in Sirupus Ferri jodati* gibt man zu der betreffenden Lsg. Ä., dann unter kräftigem Umschütteln so viel Mercurinitratlsg., daß die untere Schicht klar wird, setzt event. noch so viel Ä. hinzu, daß das HgJ_2 möglichst gel. wird, und titriert. (Arch. der Pharm. **249**. 253—59. 22/5. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Hanisch, *Erprobungen natürlicher Bausteine.* (Forts. von Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **18**. 98; **19**. 32; C. **1909**. I. 688. 1671.) Die Arbeit bringt weitere Tabellen über die an zahlreichen Proben von Kalkstein, Granit, Sandstein, Basalt, Gabbro, Serpentin u. dgl. durchgeführten Unterss. Angeführt werden außer Fundort und Steingattung Gefüge, Farbe, Gewicht (1 cdm im kg), H_2O-Aufnahme nach 8 Tagen in Gewichtsprozenten, sowie Druckfestigkeit im kg pro qcm. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **21**. 28—51.) ROTH-Cöthen.

M. Wagenaar, *Bestimmung von Glycerin.* Das Verf. beruht auf der B. von Glycerinkupfer u. wird, wie folgt, ausgeführt: Man vermischt 50 ccm der glycerinhaltigen Lsg. mit 25 ccm $^4/_1$-n. NaOH und 25 ccm $^1/_1$-n. $CuSO_4$, läßt zwecks Absitzens des sich bildenden $Cu(OH)_2$ 12 Stdn. stehen, pipettiert vorsichtig 25 ccm der Lsg. ab, versetzt mit 5 ccm einer 30%ig. KJ-Lsg. und 10 ccm $^4/_1$-n. H_2SO_4 und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat. Aus einer für den Zweck eigens empirisch herzustellenden Tabelle ersieht man, wie viel Glycerin der verbrauchten Anzahl von ccm Thiosulfatlösung entspricht. (Pharmaceutisch Weekblad **48**. 497—502. 13/5. Utrecht. Univ.-Lab.) HENLE.

Otto Herting, *Eine einfache, volumetrische Gehaltsbestimmung des Spiritus aetheris nitrosi.* Vf. bespricht die üblichen Bestimmungsmethoden. Die von ihm neu ausgearbeitete wird wie folgt ausgeführt: Zu einer in eine Glasstöpselflasche von 100 ccm Fassungsvermögen befindlichen Mischung von 10 ccm W. und 5 ccm k. gesättigter, chloridfreier $KClO_3$-Lsg. gibt man je 5 ccm Spiritus aetheris nitrosi u. HNO_3 (10%ig.), 30 Min. unter häufigem Schütteln stehen lassen, alsdann Zusatz

von 10 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., abermaliges kräftiges Schütteln und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. Rhodankaliumlsg. (Indicator Ferriammoniumsulfat). 1 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 0,0255 Äthylnitrit. Die Berechnung des Prozentgehalts erfolgt nach der Formel: $\frac{\text{ccm } AgNO_3 \times 0{,}0255 \times 100}{5 \times D}$. (Pharmaz. Ztg. **56**. 423. 27/5. Philadelphia.) GRIMME.

W. Lenz, *Zur Prüfung des Camphers.* Vf. hat Rohcampher und mit Wasserdampf destillierten, geschleuderten Campher von Deutsch-Ostafrika einer Wertbest. unterzogen, indem er diese Prodd. mit reinem offizinellen und synthetischen Campher verglich. Die Ergebnisse waren folgende. Der F. ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit eines Camphers. Reiner Campher schm. bei 178,75° (korr.). Die Best. des opt. Drehungsvermögens ist nicht geeignet zur Wertbest. des Rohcamphers, weil dessen Verunreinigungen noch etwas stärker drehen als reiner Campher. Die Best. des Verdunstungsrückstandes von Campher ist ein wesentliches Mittel zur Beurteilung seiner Reinheit, sie erfordert aber viel Zeit. Die Rk. mit Vanillinsalzsäure kann höchstens zur Erkennung des natürlichen Camphers dienen. Die mit diesem Reagens entstehende Färbung wird übertroffen durch die mit reiner HCl von 38% bei natürlichem Campher entstehende Rotfärbung. Die Menge des in 10 Teilen dieser starken HCl Unl. gibt ein gutes Maß ab zur Schätzung der Verunreinigungen eines käuflichen Camphers. Hierauf ließe sich eine genaue Arbeitsweise wohl gründen.

Die *Oximierung* des Camphers ist vom Vf. so weit verbessert worden, daß 93% der theoretischen Ausbeute erzielt werden. 5 g Campher werden in einem Kolben mit aufgeschliffenem, 1 m hohem Steigrohr in 50 ccm absol. A. gel., eine Lsg. von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 g W. und dann eine erkaltete Lsg. von 8 g durch A. gereinigtem NaOH in 20 g W. zugefügt und das Ganze eine Stunde im sd. Wasserbade erhitzt. Am anderen Tage werden 75 g W. zugesetzt, die Mischung erhitzt und mit HCl angesäuert. Die saure Fl. wird mit Sodalsg. (1 + 4) genau neutralisiert, die erkaltete Fl. über Nacht in den Eisschrank gestellt, das abgeschiedene Oxim mit etwas k. W. nachgewaschen, im Exsiccator getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge wird mit 30 ccm PAe., Kp. unterhalb 60°, ausgeschüttelt, die äth. Lsg. verdunstet und der Rückstand über H_2SO_4 getrocknet und ebenfalls gewogen. Die Ausbeute an Oxim scheint dem Gehalte der Proben an reinem Campher proportional zu sein. (Arch. der Pharm. **249**. 286—98. 22/5. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. E. Scott-Smith und **John Evans**, *Die analytische und mikroskopische Prüfung von zusammengesetztem Süßholzpulver.* Dieses Pulver besteht nach dem britischen Arzneibuche aus 16,7% Sennapulver, 16,7% Süßholzwurzelpulver, 8,3% Fenchelpulver, 8,3% sublimiertem Schwefel und 50% raffiniertem Zucker. Durch die Art der Darst. des Pulvers (Vermahlen der Bestandteile im Gemisch miteinander, Absieben, nochmaliges Vermahlen der Rückstände, bis nur ein geringer Rückstand verbleibt, der beim Vermahlen eines neuen Gemisches diesem zugesetzt wird) können geringe Verschiebungen in der Zus. des Pulvers entstehen, da Schwefel u. Zucker keinen Rückstand geben. Vff. haben in den letzten 3 Jahren mehr als 100 Pulver untersucht, und es sind ihnen dabei die großen Unterschiede in dem Aussehen der einzelnen Pulver aufgefallen. In einigen Proben war Schwefel bis zu 16% enthalten, in anderen fehlte er ganz; ferner war Süßholzwurzel oft so vorherrschend, daß Senna und Fenchel nur als in Spuren vorhanden bezeichnet werden konnten. Einige Proben waren mit gemahlenen Olivenkernen u. Mandelschalen verfälscht; zu ihrer Darst. war, wie Vff. annehmen, bereits gemahlene Süßholzwurzel verwendet worden. Über den Gehalt an gesamter und an l. Asche, an Feuchtigkeit, Alkohol-

extrakt u. a. sind von verschiedenen Seiten Grenzwerte aufgestellt worden. Vff. haben an Feuchtigkeit 3,7—4,2% festgestellt, an Gesamtasche 4,36—6,78% (im Mittel 5,35), an unl. Asche 1,62—3,98% (im Mittel 2,54%), an l. Asche 2,48—3,20% (im Mittel 2,80%). Die Ggw. des Schwefels verursacht nicht nur eine Zunahme der Gesamtasche, sondern auch eine Umwandlung unl. in l. Asche. Der Gehalt an l. Asche ist ohne Wert für den Nachweis, ob extrahierte Drogen verwendet wurden, auch der Alkoholextrakt ist hierfür von geringem Werte, da der Zucker auch in 70%ig. A. l. ist und somit bereits geringe Schwankungen im Zuckergehalte die Ergebnisse unbrauchbar machen.

Zur *Best. des Schwefels* wird 1 g des Pulvers mit 15—20 ccm konz. HNO_3 und wenig Brom erhitzt, nach erfolgter Oxydation mittels HCl die überschüssige HNO_3 entfernt, mit W. verd. und im Filtrat mit $BaCl_2$ gefällt. Der geringe S-Gehalt der Drogen kann vernachlässigt werden. Die Best. des Schwefels mittels CS_2 ist nicht zuverlässig, da sublimierter Schwefel des Handels darin nicht immer völlig l. ist. Die mkr. Best. der in dem Pulver enthaltenen Drogen wird an Hand verschiedener Abbildungen erläutert. (The Analyst **36**. 198—202. Mai. [5/4.*].) RÜHLE.

J. Golding, *Das „Neusal"-Verfahren zur Milchfettbestimmung.* (Vgl. v. SOBBE, Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 563; C. **1911**. I. 267.) Das Verf. liefert zufriedenstellende Werte, wenn genau nach Vorschrift verfahren wird; insbesondere, wenn genau die vorgeschriebene Menge des Alkohols verwendet wird; es bedeutet einen Fortschritt gegenüber den bisherigen alkal. Verf., vermag aber für genauere Beststs. das ursprüngliche GERBERsche Verf. nicht zu ersetzen. (The Analyst **36**. 203—6. Mai. [5/4.*].) RÜHLE.

C. Bongiovanni, *Beobachtungen über die Blutreaktionen nach „Van Deen" und „Adler".* Vf. hat den Chemismus genannter Rkk. näher studiert und kommt auf Grund seiner Verss. zu folgendem Schlusse: Benzidinacetat färbt sich mit H_2O_2 in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen rötlichgelb. Ein Zusatz von Rhodan färbt um so dunkler blau, je geringer der Gehalt an S. ist. Ferrisalze färben es nur in Ggw. von Alkalien. Bromdampf färbt in geringen Spuren tiefblau. (Boll. Chim. Farm. **50**. 201—3. März. [Februar.] Modena. Chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Eyvind Bödtker, *Über die Bestimmung der freien Säure in Fetten.* LOEBELL (Chem.-Ztg. **35**. 276; C. **1911**. I. 1452) hat beim Titrieren von Fetten in A.-Bzl.-Mischung mit Alkaliblau als Indicator gute Resultate erzielt, was nach Vf. theoretisch kaum verständlich ist, da Bzl. ein assoziierendes Lösungsmittel ist, in dem eine Rk. zwischen Elektrolyten eigentlich nicht mehr möglich ist. Die Titrierung muß vielmehr in wss., bezw. in alkoh.-wss. Lsg. ausgeführt werden. Vf. empfiehlt das folgende, von ihm seit Jahren erprobte Verf.: 5—15 g Fett werden in einem Stöpselfläschchen mit 25 ccm A. übergossen und kräftig geschüttelt. Ist das Fett fest, so wird das Fläschchen in das Wasserbad bis zum Schmelzen des Fettes getaucht. Alsdann werden etwa 50 ccm W. zugegeben und nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen alkoh. 1%ig. Phenolphthaleinlsg. mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis zur starken Rotfärbung titriert. Wenn die Färbung nach kräftigem Schütteln nicht mehr verschwindet, wird mit $^1/_{10}$-n. HCl bis auf Farblosigkeit zurücktitriert. (Chem.-Ztg. **35**. 548. 23/5. Kristiania.) ROTH-Cöthen.

Raymond Ross, Joseph Race und **Frank Maudsley**, *Prüfung des Verfahrens von Shrewsbury und Knapp zur Bestimmung von Cocosfett.* (The Analyst **35**. 385; C. **1910**. II. 1168.) Die Nachprüfung geschah an einigen nicht englischen Buttern; als höchster Wert wurde 35,5 erhalten. Das Verf. ist zusammen mit anderen wahr-

scheinlich nützlich bei der Best. der Zus. von Margarine. Es ist aber durchaus notwendig, das Verf. genau nach Vorschrift auszuführen. (The Analyst **36**. 195—98. Mai. [1/3.*].) RÜHLE.

F. Schönfeld, *Zur Nachprüfung der Ballingschen Formel zur Stammwürzeberechnung.* In Verfolgung früherer Verss. (vgl. Wchschr. f. Brauerei **27**. 57; C. **1910**. I. 964) stellte Vf. fest, daß der Grund für die nach der BALLINGschen Formel erhaltenen höheren Werte darin liegt, daß BALLING mit einem zu hohen Hefevermehrungsfaktor rechnet. Bei der Obergärung ergibt die erweiterte BALLINGsche Formel infolge der Alkoholverdunstung und der stärkeren Hefevermehrung etwas niedrigere Werte. Genaue Werte werden erhalten, wenn statt des BALLINGschen Hefefaktors von 0,665 der vom Vf. ermittelte Wert von 0,195 eingesetzt wird. (Wchschr. f. Brauerei **28**. 209—12. 13/5. 221—24. 20/5.) PINNER.

Maria Teresa Bruzzone, *Eine Verfälschung von Anisöl.* Es handelt sich um einen Zusatz von Ricinusöl. (Giorn. Farm. Chim. **60**. 199. Mai. Farmacia Martinotti.) GRIMME.

G. Otto Gaebel, *Titration von Salvarsan mit Jodlösung.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **26**. 215; C. **1911**. I. 1155.) Bei der Titration von Salvarsan durch Jodlsg. werden, weil die Rk.:

$$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O + 8J + 4H_2O = 2C_6H_8O_4NAs \cdot HCl + 8HJ$$

eine umkehrbare ist, nicht 8, sondern nur 7,509 Atome Jod verbraucht, so daß 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. nur 0,006326 g Salvarsan entspricht. Die Endreaktion ist vollkommen scharf. (Arch. der Pharm. **249**. 241—47. 22/5. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Fritz Kraze und **Alex Popow**, *Die Einwirkung von Metalloxyden auf Bleiglasur.* Zu einer Bleiglasur für Kacheln wurden als teilweiser Ersatz der Flußmittel die Oxyde von K, Na, Ca, Mg, Fe, Cr, Co, Ni und Cu zugesetzt. Die Ergebnisse waren: Als schwerstfl. steht obenan die Chromglasur, dann folgen Nickel-, Magnesium-, Calcium-, Natrium-, Mangan-, Kalium-, Barium-, Eisen-, Strontium-, Kobalt- und Kupferglasur. Letztere erwies sich am leichtflüssigsten. Die Reihenfolge der Oxyde, was ihre Wrkg. als Beseitiger der Haarrisse anbelangt, ist die folgende: am günstigsten wirkt Co-Oxyd, dann folgen die Oxyde von Cu, Cr, Mn, Fe, Zn, Ba, Ca, Mg, Sr, K und Na. Die färbenden Metalloxyde haben auf die Haarrissigkeit einen überraschend günstigen und nahezu gleichartigen Einfluß, während die Unterschiede in der Wrkg. der anderen Oxyde auf die Haarrissigkeit untereinander viel auffälliger sind. (Sprechsaal **44**. 278—80. 11/5. Keram. Inst. d. städt. FRIEDRICHS-Polytechnikums Cöthen.) BLOCH.

Ed. Wilhelm Kaiser, *Zusammensetzung der gebräuchlichen Metallegierungen.* Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung der Zus. fast sämtlicher im Handel erhältlichen Legierungen u. Vorlegierungen. In der Einleitung wird auch die Zus. einiger *antiker Bronzen* (aus der keltischen Periode, in Pommern und der Mark gefunden) nach Analysen des Vfs angegeben. (Metallurgie **8**. 257—67. 8/5. 296 bis 308. 22/5.) GROSCHUFF.

C. Bleisch, *Eine vorläufige Mitteilung über das Kropffsche Mälzungssystem.* Das KROPFFsche *Mälzungsverfahren* arbeitet auf der Basis einer pneumatischen Mälzung mit sehr hochgeschichteten Grünmalzhaufen, u. zwar unter zeitweiligem, längerem Luftabschluß, der starke Ansammlung von CO_2 bewirkt. Nach einer in einigen Betrieben der Praxis eingeführten Modifikation des Verf. führt man das Grünmalz bis zur beginnenden Auflösung (4—4½ Tage) auf der Tenne und bringt es dann bis zum Ende der Keimzeit in den luftdicht schließenden Kasten.

Vf. hat Verss. über den Verlauf der Mälzung nach dem letzteren Verf. angestellt u. im allgemeinen folgende Resultate erhalten: Der CO_2-Gehalt steigert sich im geschlossenen Kasten ganz außerordentlich, in 12 Stdn. bis zu 30%, in 24 Stdn. bis zu 43%, während im Tennenhaufen der Kohlensäuregehalt nur ca. 5—6% beträgt. Der Sauerstoff wird dabei vollständig aufgezehrt, so daß bei über 25% CO_2 gewöhnlich kein Sauerstoff mehr vorhanden war. Der Malzschwand wird hierdurch wesentlich verringert. — Unter Luftabschluß findet nur geringes Wachstum des Blatt- und des Wurzelkeimes statt, während die Auflösungsvorgänge weiter fortschreiten. Jedoch scheint eine gewisse Auflösung des Grünmalzes, bevor es unter Luftabschluß kommt, notwendig zu sein. — Der Temperaturanstieg unter Luftabschluß ist ziemlich gleichmäßig; bei einem CO_2-Gehalt von 25—30% bleibt die Temp. stehen. — Schon geringe Undichtigkeiten des Kastens bewirken an den betr. Stellen erhebliche Erwärmung, daher ist zur Erhaltung konstanter Temp. sorgfältigster Luftabschluß erforderlich.

Die Kohlensäure wird durch Absaugen in 10 Min. vollständig entfernt; die Abkühlung des Haufens um 3—4° erforderte 2 Stdn.; am Schluß der Belüftung sind alle Stellen des Haufens gleichmäßig abgekühlt. — Da der Sauerstoff über dem Haufen auch bei 24-stdg. Luftabschluß nicht völlig entfernt wird, so tritt unter seinem Einfluß zuletzt eine Erwärmung der obersten Malzschicht ein; es ist daher nur ein 12—13-stdg. Luftabschluß zu empfehlen. — Wegen des hohen CO_2-Gehaltes ist eine Verfilzung völlig ausgeschlossen, so daß eine Arbeit des Haufens unnötig ist. — Die Weiche muß sehr knapp gehalten werden, da während des Luftabschlusses auch das durch Oxydation der Kohlenhydrate entstehende W. nicht entfernt wird u. deshalb leicht zu schmieriger Auflösung führt. Auch gute Wäscherei der Gerste, event. mit Kalk, dürfte unbedingt erforderlich sein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 209—15. 6/5. Weihenstephan.) PINNER.

J. Leimdörfer, *Fettspaltung mit direkter Feuerung.* Für kleinere Betriebe empfiehlt Vf. eine einfache Einrichtung, bestehend aus einem mit einem Holzdeckel verschließbaren Vorreinigungskessel, der gleichzeitig Spaltkessel ist, und einem damit verbundenen Eindampfreservoir. Zu dieser Fettspaltung eignet sich am besten das Reaktivverf. nach TWITCHELL, da hierbei keine höhere Temp. erforderlich ist als die der Siedehitze des W., und auch die sonstigen Operationen Dampf entbehrlich machen. (Seifensieder-Ztg. **38**. 526—27. 17/5.) ROTH-Cöthen.

Alois Berninger, *Über Transformatoröle.* Durch die elektrische Übertragung großer Energien auf weite Entfernungen ergab sich die Notwendigkeit, Transformatoren für sehr hohe Spannungen und große Leistungen zu bauen. Da die Luft eine bedeutend kleinere Durchschlagsfestigkeit besitzt als Öl, hat man Öltransformatoren konstruiert, weil die Transformatoren bei Verwendung von Öl als Isoliermittel kleiner gebaut werden können als Trockentransformatoren und eine bessere Wärmeabfuhr nach außen ermöglichen. Als Transformatoröle dienen reine Mineralöle mit einer Entflammungstemp. über 100° und einer Verbrennungstemp. über 200°. Vf. berichtet über die Unters. von 4 Sorten Transformatorölen, die auf ihre Durchschlagsfestigkeit und auf ihren Isolationswiderstand bei Tempp. zwischen

15 und 100° geprüft wurden. Der OHMsche Widerstand der Öle wurde nach der Methode des direkten Ausschlages mit Hilfe eines sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers bei einer konstanten Spannung von 440 Volt Gleichstrom gemessen. Für die Messung der Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von der Temp. bei einer bestimmten Funkenstrecke wurde ein besonderer App. benutzt, der in der Hauptsache aus einem zylindrischen Glasgefäß besteht, das auf einen Dreifuß aus Hartgummi gestellt ist, und aus zwei Elektroden, die übereinstimmend angeordnet sind und in der Mitte des Glasgefäßes sich befinden. Aus dem Isolationswiderstand kann man keinen Schluß auf die Durchschlagsfestigkeit ziehen, da z. B. die Durchschlagsfestigkeit auch bei einem Öl mit kleinerem Isolationswiderstand größer sein kann als bei einem Öl mit größerem Isolationswiderstand. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **21.** 21—27.) ROTH-Cöthen.

E. **Rietmann**, *Über tunesisches Olivenöl und seine Fabrikation im Vergleich zu derjenigen der hauptsächlichsten anderen Olivenöle.* Vf. bespricht insbesondere die „Margarin"-Frage und weist darauf hin, daß dieses Margarin einen wichtigen Bestandteil der Olivenöle bildet, da es für ihre Qualität und auch für ihre Haltbarkeit notwendig ist. Die tunesischen Olivenöle, deren einzelne Sorten (Öle des Nordens, des Zentrums, der Gegend von Sfax und des Südens [Djerba, Gafsa etc.]) Vf. näher charakterisiert, finden auf den großen europäischen Märkten, wie Marseille, Nizza, Genua und Livorno, immer mehr Anklang und Aufnahme. Vf. bespricht vergleichend die Ölgewinnungsverff. in den verschiedenen Ländern und bezeichnet die tunesische Fabrikation als die beste. (Seifensieder-Ztg. **38.** 576—77. 24/5. u. 624—25. 7/6. Vortrag auf d. Ölkultur-Kongreß zu Sousse.) ROTH-Cöthen.

Fleury du Sert, *Anwendung der Zentrifugalkraft zur Dekantierung der Olivenöle.* Die Trennung des Olivenöles von Fruchtwasser erfolgt bei der Zentrifugierung sofort und vollständig; das Öl wird dabei von allen Fremdkörpern und jeglichem Schmutz befreit, die Schleimstoffe im Fruchtwasser zu Boden gerissen u. mit ihm zugleich beseitigt. Die Zentrifugalkraft direkt für die Gewinnung des Olivensaftes vor oder nach der Zerkleinerung der Früchte auf dem Kollergang zu verwenden, ist praktisch nicht durchführbar. Vf. beschreibt die Arbeitsweise der Ölturbine (vgl. Seifensieder-Ztg. **32.** 781); durch die heftige Reibung mit der Luft emulgiert sich das Öl mit dieser und verläßt die Rohrleitung als milchähnliche Fl. Irgendeine Oxydation tritt infolge dieser Mischung mit Öl nicht ein, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

	Gehalt an freier Säure	Jodzahl	Feste Glyceride
Zentrifugiertes Öl	0,53%	88,7	10,4
Nichtzentrifugiertes Öl	0,82%	88,7	10,4
Mischung beider	0,70%	88,7	10,4

Nachdem die Öle die Turbine verlassen haben, müssen sie unmittelbar auf ein Vorfilter (Rahmen- oder Taschenfilter), worauf sie direkt in die Zisterne oder in ein Baumwoll- etc. Filter abgelassen werden. Die zentrifugierten Öle lassen sich sofort, ohne vorheriges Absitzenlassen, klar filtrieren, wozu Vf. ein besonderes Material aus Cellulose, die aus Altpapier und Holz in sehr feiner Verteilung gewonnen wurde, benutzt. (Seifensieder-Ztg. **38.** 504—6. 10/5. Tebourba. Vortrag auf dem Ölkultur-Kongreß zu Sousse.) ROTH-Cöthen.

A. **Binz** und K. **Mandowsky**, *Zur Theorie der Indigofärbungen. 21. Mitteilung über Indigofärberei* (20. vgl. BINZ, MARX, Ztschr. f. angew. Ch. **22.** 1757; C. **1909.**

II. 1281). *Indigo addiert Na-Alkoholat*, wenn man ihn mit einer w. Lsg. von Na-Alkoholat schüttelt (vgl. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, DRP. 158625; BINZ, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1415; C. **1905**. I. 787; **1906**. II. 1129). Die *Addition* bleibt aber bei geküpter Pflanzenfaser aus, selbst wenn diese lange Zeit mit der warmen Lsg. behandelt wird. Demnach muß der beim *Küpen fixierte Indigo* inniger als nur durch mechanische Einlagerung (wie man bisher angenommen hat) mit der *Faser verbunden* sein. Diese Bindung beruht nicht etwa nur auf einer generellen Schutzwrkg. der Faser, sondern jedenfalls auch auf den besonderen Umständen der Küpenfärbung. Die Bindung, wie sie beim Küpen stattgefunden hat, läßt sich durch stundenlanges Dämpfen rückläufig machen. Wird vom üblichen Küpverf. abgewichen, fehlen z. B. Alkali oder Erdalkali und das Reduktionsmittel der Küpe und wird längere Zeit gedämpft, so wird der Farbstoff als stumpfblaues „Indigograu" fixiert und ist nicht waschunecht, aber die Fixation wie beim Küpenblau wird nicht erreicht und demgemäß tritt auch die Rk. mit Na-Alkoholat sofort ein. Auch die Färbungen mit alkoh. Indigweißlsg., also ohne das Alkali der Küpe, werden von Na-Alkoholat angegriffen, ebenso Indigo, der aus kolloidaler Lsg. auf Baumwolle aufgezogen ist.

Die Tatsache, daß Indigo durch etwa 1-stdg. Dämpfen an Reibechtheit verliert, läßt sich auf das Bestehen einer besonderen *Bindung zwischen Farbstoff und Faser* zurückführen, welche durch Wasserdampf gelockert wird. Wenn man 6 Stdn. lang sehr intensiv dämpft, tritt sogar vollkommene Trennung ein; der Farbstoff wird dann in Freiheit gesetzt und reagiert prompt mit Na-Alkoholat. — Die Lsg. des Indigos als Sulfat durch Eg. und H_2SO_4 findet etwas langsamer auf der Faser statt als bei Indigopulver. Die B. von Indigooxim mit Hydroxylamin und NaOH tritt sofort ein und auch hierbei löst sich der Indigo von der Faser. Es wird also durch die Faser nur die Beweglichkeit derjenigen Molekülteile verhindert, welche Na-Alkoholat addieren.

Färbungen von Dibromindigo sind zwar etwas weniger widerstandsfähig gegen Na-Alkoholat als Indigofärbungen, doch ist der *Unterschied zwischen Farbstoffpulver und geküptem Farbstoff* auch hier vorhanden. Thioindigo ist auf der Faser ebenso beständig wie Indigo. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1225—29. 20/5. [25/4.*] Chem. Inst. Handelshochschule Berlin.) BLOCH.

Yvon, *Über die Kataphotographie.* Die von DE FONTENAY S. 60 beschriebene Methode zur Reproduzierung von Dokumenten etc. ist identisch mit einem vom Vf. in La Nature **1891**. Nr. 921, veröffentlichten Verf. — GUILLAUME DE FONTENAY erkennt die Priorität YVONS an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1298. [15/5.*].) BUGGE.

Wilh. Göhlich, *Über die Abfallsäuren der Paraffinölindustrie.* Vf. hat Verss. angestellt, ob es möglich sei, die sogenannten Abfallsäuren nach Verdünnung mit reichlichen Mengen Wasser in die Elbe abzuführen. Es handelt sich um täglich ca. 20 000 kg schwarzer, teerartiger, meist sehr dickflüssiger Liquida, welche stark nach SO_2 riechen und stets noch mehr oder minder große Mengen Mineralöl enthalten. Ihre Unters. ergab folgende Mittelzahlen: SO_2 1,37%, H_2SO_4 47,65%, Mineralöl 13,52%, Ätherlösliches 25,8%, As_2S_3 0,05%. Die auf 1% S. verd. Lsgg. hatten eine D. von 1,01 und griffen bei 15° Eisen an. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß also täglich 2704 kg in W. unl. Mineralöl und 10 kg As_2O_3 in die Elbe abgelassen werden sollten. Die Genehmigung wurde behördlicherseits versagt. (Apoth.-Ztg. **26**. 420—22. 27/5. Hamburg. Gerichtl. Lab. des Chem. Staatslab.) GRIMME.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 235173 vom 2/12. 1909. [2/6. 1911].

Wilhelm Caspari, Charlottenburg, *Brauverfahren unter Anwendung von Radioaktivität.* Das Wachstum und die Funktion der Hefe wird durch radioaktive Emanation insbesondere bezüglich B. der Bukettstoffe, die für den speziellen Charakter des Getränkes, sein Aroma und seinen Geschmack wesentlich sind, beeinflußt. Die Einw. der Radioaktivität erfolgt in den Gärbottichen und in den Lagerfässern.

Kl. 8i. Nr. 235258 vom 2/2. 1910. [6/6. 1911].

Karl Josef Polóny, Klosterneuburg (Nieder-Österr.), *Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Linkrusta, Muralin u. dgl.* Es werden entkörnte Maiskolben, gegebenenfalls Maisstauden und Wurzeln nach entsprechender Vermahlung als Füllstoffe verwendet.

Kl. 12d. Nr. 235140 vom 30/11. 1909. [2/6. 1911].

Richter & Richter, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Filterkohle.* Man kann Asche von verbrauchter und durch ihre Herst. mineralische Beimengungen in fein verteiltem Zustande ergebender Filterkohle benutzen. War in einem solchen Falle die Filterkohle zur Reinigung von Abwasser benutzt worden, so ergibt sich gleichzeitig eine Anreicherung der als mineralische Beimengung bei der Herst. von Filterkohle benutzten Asche an Pflanzennährstoffen, insbesondere an Phosphor- und Kalkverbb. Durch hinreichend häufige Benutzung der Asche in der genannten Weise als mineralische Beimengung bei der Herst. von Filterkohle kann man die Anreicherung an Phosphorsäure so weit treiben, als es die Rücksicht auf die schließliche Verwendung der Asche der Filterkohle als Düngemittel verlangt.

Kl. 12h. Nr. 235234 vom 30/6. 1910. [3/6. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 221130 vom 16/1. 1908; C. 1910. I. 1660.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung massiver Mangansuperoxydanoden.* Um die Leitfähigkeit der Mangansuperoxydanoden zu erhöhen, werden die Anoden mit Leitern aus Bleisuperoxyd vereinigt. Die Verb. der Mangansuperoxydanode mit den Bleisuperoxydleitern geschieht in der Weise, daß man Stücke oder Stäbe aus Bleisuperoxyd, das sich bekanntlich bisher nicht in Platten- oder Blockform herstellen läßt, in die zur Herst. der Mangansuperoxydanoden dienende M. aus Mangannitrat, bezw. aus Mangannitrat und krystallinischem Mangansuperoxyd einbettet und mit diesem zusammen in Formen erhitzt.

Kl. 12h. Nr. 235307 vom 23/7. 1910. [7/6. 1911].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur Erzeugung von Magnetitelektroden.* Man erhält, wenn man eiserne Hohlkörper oder rinnenartige Körper so mit Wasserdampf bei höherer Temp. behandelt, daß der Dampf auf ihre Innenseite einwirkt, dichte Überzüge von Eisenoxyduloxyd. Dabei geschieht die Verwandlung des Eisens in die Oxyde derart, daß die benachbarten Teile der aus dem Eisen herauswachsenden Oxydschicht sich während des Wachsens nicht oder in der Hauptsache nicht parallel zueinander, sondern im Sinne des Radius oder der Radien des Hohlkörpers verschieben. Wie es scheint, üben sie dabei aufeinander einen solchen Druck aus, daß sie in besonders innige Berührung miteinander kommen, wobei ein für die Verwendung als Elektroden besonders geeignetes Eisenoxyduloxyd entsteht.

Kl. 12i. Nr. 235213 vom 6/7. 1906. [2/6. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 181991 vom 21/6. 1905; C. **1907**. I. 1520.)

Ottokar Serpek, Madulein, Graubünden, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.* Es wird das *Aluminiumcarbid* zwecks besserer Stickstoffbindung zuerst mit Kupfer, Eisen oder Aluminium, mit Gemischen oder Legierungen derselben vermengt und dann bei erhöhter Temp. der Einw. von *Stickstoff* oder Stickstoff enthaltenden Gasen ausgesetzt. Man kann auch an Stelle der genannten Metalle Tonerde oder Aluminiumchlorid oder beide zusammen dem Aluminiumcarbid zusetzen. Es ist noch vorteilhafter, dem Gemisch von Tonerde und Kohle Kupfer oder Eisen zuzusetzen. Wird ein solches Gemisch in Ggw. von Stickstoff oder Luft bis zur teilweisen B. von Aluminiumcarbid erhitzt, so erhält man neben Aluminiumcarbid eine mit Stickstoff weit mehr gesättigte Tonerdekohlenmasse, als bei Verwendung kupfer- oder eisenfreier Tonerdekohle. Diese Massen werden dann pulverisiert und nochmals mit Stickstoff behandelt.

Kl. 12i. Nr. 235299 vom 12/11. 1907. [8/6. 1911].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur Erzeugung von Stickstoffoxyd aus Luft oder anderen Sauerstoff- und Stickstoffgemischen.* Die möglichst hoch erhitzte Luft wird einer Expansion bei gleichzeitiger Temperaturenthaltung in solcher Weise unterworfen, daß eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Abkühlung der hocherhitzten Gase stattfindet. Es hat sich zur Herbeiführung der Druckverminderung am zweckmäßigsten gezeigt, die Flammen unter normalem Druck zu erzeugen und die hocherhitzten Flammengase in ein möglichst tiefes, mindestens aber bei 400 mm Quecksilbersäule liegendes Vakuum ausströmen zu lassen. Es muß durch eine Pumpe dafür gesorgt werden, daß das Vakuum dauernd erhalten bleibt, u. die Gase in dem evakuierten Raum entsprechend gekühlt werden, damit sie der weiteren Verarbeitung zugeführt werden können. Die erforderliche Erhitzung während der Expansion kann in verschiedener Weise bewirkt werden.

Kl. 12i. Nr. 235308 vom 16/10. 1909. [7/6. 1911].
(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 9/12. 1908 ist anerkannt.)

Raphael Eycken, Charles Leroy und **René Moritz**, Wasquehal, Frankr., *Nach Art der Filterpressen zusammengesetzter Apparat zur Elektrolyse von Wasser.* Die erste Elektrode ist hohl u. bildet einen verhältnismäßig großen Vorraum, auf dessen Boden sich die in dem zu elektrolysierenden W. event. enthaltenen Verunreinigungen absetzen können.

Kl. 12i. Nr. 235309 vom 17/11. 1909. [7/6. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 235308 vom 16/10. 1909; s. vorstehendes Ref.)

Raphael Eycken, Charles Leroy und **René Moritz**, Wasquehal, Frankreich, *Nach Art der Filterpressen zusammengesetzter Apparat zur Elektrolyse von Wasser.* In den getrennten, die Gase aufnehmenden Abteilen des Elektrodenbehälters ist je ein Zentrifugalseparator angeordnet, der durch die unter starkem Druck austretenden Gase bewegt wird.

Kl. 12i. Nr. 235310 vom 24/9. 1910. [8/6. 1911].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur direkten Herstellung von wasserfreien Hydrosulfiten.* Es wurde gefunden, daß man direkt die wasserfreie, anhydrische Form der Hydrosulfite erhält, wenn man *nitrilomethylensulfoxylsaure* Salze mit Bisulfiten bei Tempp. behandelt, die oberhalb der Entwässerungstemp. des betreffenden Hydrosulfits liegen. Man kann in eine

hoch konz. Lsg. von nitrilomethylensulfoxylsaurem Salz unter gutem Rühren eine Suspension, bezw. Lsg. von Natriummetasulfit in wenig W. einlaufen lassen. Man arbeitet zweckmäßig bei etwa 65° u. setzt den verwendeten Lsgg. so viel Natronlauge zu, daß der Eintritt saurer Rk., die bekanntlich auf Hydrosulfite zersetzend wirkt, vermieden wird.

Kl. 12k. Nr. 235300 vom 16/9. 1909. [8/6. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak.* Es wurde gefunden, daß man Mischnitride, die aus Aluminiumstickstoffverbb. und den Stickstoffverbb. anderer Elemente bestehen u. leicht bei der gleichzeitigen Überführung von Aluminium und anderen nitridbildenden Elementen in *Nitride* erhalten werden, in der Weise zersetzen kann, daß zunächst nur die Stickstoffverbb. des Aluminiums zersetzt werden, und zwar unter B. von l. Aluminiumverbb. und *Ammoniak*, während die Stickstoffverbb. der anderen Elemente unangriffen bleiben. Dieses Verf. ist selbst in den Fällen anwendbar, in denen das zur Verwendung kommende Mittel imstande ist, auch die beigemengten Stickstoffverbb. aufzuschließen. Es besteht darin, daß man die genannten Gemische mit beschränkten Mengen von SS. oder Basen, behandelt, oder daß man die Mittel in milder Form, d. h. in verd. Zustande oder bei nicht zu hoher Temp. oder nicht übermäßig lange zur Einw. bringt. Als Säuren können sowohl anorganische wie organische Säuren, als Basen, Oxyde, Hydroxyde, Carbonte oder alkalische wirkende Salze, die l. Aluminiumverbb. liefern, Verwendung finden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung eines Siliciumaluminiumnitrids, dargestellt aus einem Gemisch von Schamottemehl und Kohle im Stickstoffstrom, mit 18% an Silicium und 8% an Aluminium gebundenem Stickstoff), sowie eines Aluminiumsiliciumtitannitrids (dargestellt aus einem Gemisch von Bauxit, Basalt u. Rutil, mit 16% an Aluminium gebundenem Stickstoff).

Kl. 12o. Nr. 234914 vom 22/3. 1910. [23/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von im Kern durch Quecksilber substituierten Alkyl- und Halogenderivaten der Benzoesäure.* Die Salze der kernsubstituierten *Quecksilberverbb.* aus Alkyl-, Halogen- oder Alkylhalogenbenzoesäuren zeigen eine Desinfektionswrkg, die derjenigen von Quecksilberverbb. aromatischer Carbonsäuren (vgl. Patentschrift 216828; C. 1910. I. 217), sowie des Sublimats in vielen Fällen, namentlich bei Ggw. von Seife oder Serum, überlegen ist. Die Körper werden erhalten durch Umsetzung der entsprechenden SS. mit Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalzen bei höherer Temp. oder durch Erhitzen der Quecksilbersalze der Toluylsäure oder Halogenbenzoesäuren in An- oder Abwesenheit von Verschmelzungs- oder Lösungsmitteln. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *o-Toluylsäure*, von *o-Chlorbenzoesäure* und von *o-jodbenzoesaurem* Quecksilber.

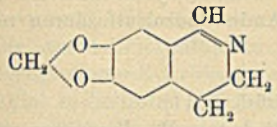
Kl. 12o. Nr. 235311 vom 12/2. 1910. [8/6. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3).* *Pinakon* und ebenso *Pinakolin* lassen sich in ausgezeichneter Weise in *2,3-Dimethylbutadien-(1,3)* überführen, wenn man sie mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten. Wenn man z. B. Pinakon oder Pinakolin über auf etwa 400° erhitzte Tonerdestückchen destilliert, erhält man über 70% der Theorie an 2,3-Dimethylbutadien.

Kl. 12p. Nr. 234850 vom 11/5. 1910. [23/5. 1911].

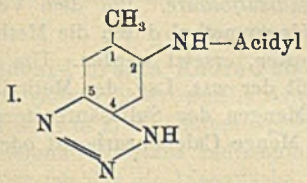
Herman Decker, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Hydrastininsalzen.*

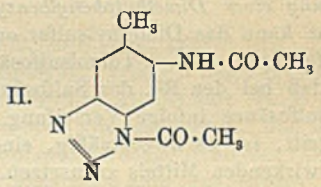
Man erwärmt die Formylverbindung des *Homopiperonylamins* von der Formel $CH_2O_2C_6H_3(CH_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot H$ [Nadeln (aus PAe.), F. 51—52°] mit oder ohne Zusatz von indifferenten Lösungsmitteln, mit Phosphorpentoxyd. Die entstehende Base, das *6,7-Methylendioxy-3,4-dihydroisochinolin*, gibt mit den gebräuchlichen methylierenden Mitteln *Hydrastininsalze.* Das *6,7-Methylendioxy-3,4-dihydroisochinolin*, $C_{10}H_9NO_2$ (nebensteh. Konst.), schm. bei 90 bis 91°, sein Pikrat bei 238°; es ist ll. in organ. Lösungsmitteln außer PAe. Die Lsgg. fluorescieren blau. Gibt mit Jodmethyl bei 100° das Jodhydrat des Hydrastinins. Das mit Dimethylsulfat dargestellte methylschwefelsaure Hydrastinin schm. bei 117—119°, gibt ein Pikrat vom F. 175°.



Kl. 12p. Nr. 234966 vom 6/1. 1910. [26/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von in der Iminogruppe alkylierten Derivaten des Azimino-o-toluidins.* Man gelangt zu den in der Iminogruppe alkylierten Derivaten des Azimino-o-toluidins dadurch, daß man aus den durch Reduktion von 2,4-Diacidyldiamino-5-nitrotoluolen und Diazotieren der entstandenen Aminoverbb. erhältlichen Acidylaziminoacidyl-o-toluidinen die im Aziminoring befindliche Acidylgruppe durch Behandeln mit alkal. Mitteln abspaltet, die so erhältlichen Aziminoacidyl-o-toluidine (Formel I.) alkyliert und dann aus den so erhältlichen Prodd. den Acidylrest abspaltet. Die





glatte Darst. der Aziminoacidyl-o-toluidine gelingt nur bei der Verseifung mit alkal. Mitteln. — Die Prodd. sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herstellung von Farbstoffen. — *2,4-Diacetyldiamiao-5-nitrotoluol* liefert die Acetylverb. des *Aziminoacetyl-o-toluidins* (II.) vom F. 222—224°, die mit 30%ig. Natronlauge die Natriumverb. des *Aziminoacetyl-o-toluidins* (*4,5-Azimino-2-acetylaminoacetyl-1-methylbenzol*); dieses läßt sich durch Ansäuern abscheiden und aus h. W. krystallisieren; F. 235—237°. Die aus der Natriumverb. mit Benzylchlorid dargestellte Benzylverb. gibt mit Schwefelsäure *Benzylazimino-o-toluidin*, F. 161—163°; l. in Toluol, Bzl., A. und Ä.; in Mineralsäuren ll.; aus diesen Lsgg. wird die Base durch Alkalien, sowie durch essigsaures Natrium ausgefällt. Charakteristisch für die Base ist die Einw. von Nitrit in ganz schwach kongosaurer oder essigsaurer Lsg. Hierbei wird die Verb. nicht diazotiert, sondern in einen roten Körper verwandelt. Diazotierung tritt nur in stark kongosaurer Lsg. ein.

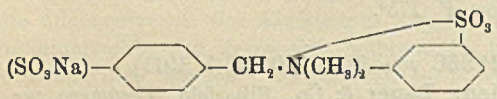
Kl. 12p. Nr. 235051 vom 6/4. 1910. [29/5. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165126 vom 14/5. 1904; früheres Zus.-Pat. 165127; C. **1905**. II. 1755.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe.* Die in dem Verf. der Patt. 165126 und 165127 verwendeten Alkalipolysulfide werden durch Alkalithiosulfate ersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung der Benzylidenverb. und der Benzylverb. von *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, sowie

der Benzylidenverb. von *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure.* Zum Unterschied von dem Verf. des Hauptpat. und seines Zusatzes erhält man nach dem vorliegenden Verf. bei Verwendung von Nitrobenzyliden-, bezw. Nitrobenzylverbb. die entsprechenden Nitroverbb., die man dann weiter zu den Aminothiazolsulfosäuren reduzieren kann.

Kl. 12q. Nr. 234915 vom 23/3. 1910. [26/5. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dimethylphenylbenzylammoniumdisulfosäure.* Es entsteht eine für Druckereizwecke wertvolle *Dimethylphenylbenzylammoniumdisulfosäure*, wenn man an die Methylbenzylanilindisulfosäure (Patentschrift 69 777; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26.** [1893] 918) Halogenmethyl oder Dimethylsulfat anlagert. Das Natriumsalz (nebensteh. Formel) bildet eine gelbliche, hygroskopische, in W. sll. M. Beim Erwärmen der wss. Lsg. mit Äthylanilin entsteht die bekannte Äthylbenzylanilinsulfosäure und 1-Dimethylaminobenzol-3-sulfosäure (Dimethylmetanilsäure).



Kl. 12q. Nr. 234916 vom 31/8. 1910. [26/5. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 234915 vom 23/3. 1910; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dimethylphenylbenzylammoniumdisulfosäure.* Bei dem Verf. des Hauptpat. kann das Dimethylsulfat oder das Halogenmethyl durch die Methylester von Sulfosäuren, z. B. p-Toluolsulfosäuremethylester, ersetzt werden. Um zu verhüten, daß bei der Rk. des Sulfosäureesters mit der wss. Lsg. der Methylbenzylanilindisulfosäure infolge Verseifung geringer Mengen des Sulfosäureesters saure Rk. eintritt, ist es zweckmäßig, eine gewisse Menge Calciumcarbonat oder eines ähnlich wirkenden Mittels zuzusetzen.

Kl. 12q. Nr. 234917 vom 29/5. 1910. [26/5. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aminoanthrachinonen und Aminonaphthanthrachinonen oder deren Derivaten.* Es wurde gefunden, daß sich halogenierte Diarylketon-o-carbonsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck bei Ggw. von Kupfer oder Kupfersalzen zum Teil sehr glatt umsetzen unter B. von amidierten Diarylketon-o-carbonsäuren. Man erhält auf diese Weise die bisher nur aus den entsprechenden Nitrokörpern durch Reduktion dargestellten Aminodiarylketon o-carbonsäuren, und auch bisher schwer oder gar nicht darstellbare Derivate. Die erhaltenen Aminodiarylketon-o-carbonsäuren werden durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in Aminoanthrachinone, Aminonaphthanthrachinone oder deren Derivate übergeführt. Die darzustellenden Prodd., welche keinen Farbstoffcharakter besitzen, sollen als Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. — Die aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Toluol erhaltene *4(5)-Chlor-4'-methyldiphenylketon-2-carbonsäure* (F. 168—170°) gibt beim Erhitzen mit 20%ig. Ammoniak u. Kupferpulver auf 190 bis 195° die entsprechende Aminosäure, ein hellgraugelbes Pulver; ll. in verd. Mineralsäuren u. in Alkalien; wird aus der Lsg. in verd. Salzsäure durch Natriumacetat gefällt. Sie liefert mit 90%ig. Schwefelsäure bei 200° *2-Amino-6(7)-methylanthrachinon*, orangegelbe Nädelchen (aus Xylol), F. 256—257°. — Die aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid und Toluol erhaltene *3(6)-Chlor-4'-methyldiphenylketon-2-carbonsäure* ergibt eine Aminosäure, aus der mit 80%ig. Schwefelsäure bei 200° *1-Amino-6(7)-methylanthrachinon* entsteht, ziegelrote Nadeln (aus Bzl.), F. 175°. — Die aus

Phthalsäureanhydrid u. 1-Chlor-2,4-dimethylbenzol erhaltene *2',4'-Dimethyl-5'-chlordiphenylketon-2-carbonsäure* liefert eine Aminosäure, die aus Monochlorbenzol in blaßgelben Nädelchen, F. 140° (unter Zers.) krystallisiert und mit Schwefelsäure *1-Amino,2,4-dimethylanthrachinon* gibt, dunkelrote Krystalle (aus Bzl.), F. 293°. — Die aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin erhaltenen *4(5)-Chlorphenylnaphthylketon-2-carbonsäure* (F. 175°) liefert ein *Aminonaphthantrachinon*, das aus Xylol in hellroten, glänzenden Nädelchen, F. 238°, krystallisiert. — *Chlornaphthylphenylketon-o-carbonsäure* vom F. 217—220° (aus Phthalsäureanhydrid und 2-Chlornaphthalin) gibt mit 30%ig. Ammoniak u. Kupferchlorid bei 170—175° eine Aminosäure, aus der mit 80%ig. Schwefelsäure bei 200—210° ein *Aminonaphthanthrachinon* entsteht, das aus Xylol in glänzenden, braunvioletten Nadeln, F. 182°, krystallisiert.

Kl. 12q. Nr. 235141 vom 25/5. 1910. [2/6. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrooxyarylarsinsäuren.* Es wurde gefunden, daß die Nitrooxyarylarsinsäuren, auch aus Nitroaminoarylarsinsäuren durch Einw. von Ätzalkalilaugen in der Wärme hergestellt werden können. — *Nitro-1-aminobenzol-4-arsinsäure*, die man durch Nitrieren von 1-Oxalylaminobenzol-4-arsinsäure, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CO_2H)(AsO_3H_2)$, und folgendes Abspalten des Oxalsäurerestes herstellen kann, liefert beim Erwärmen mit Kalilauge von 36° Bé. auf 80° *Nitrophenolarsinsäure.* In analoger Weise ist die *Nitro-o-kresolarsinsäure* aus *1-Amino-2-methylbenzol-4-arsinsäure* (o-Toluidinarsinsäure) erhältlich.

Kl. 21f. Nr. 235152 vom 11/2. 1910. [2/6. 1911].

Edouard Urbain, André Feige und **Clair Scal**, Paris, *Zu Beleuchtungszwecken geeignete Geißlerröhre*, welche mit einer verdünnten Atmosphäre eines seltenen Luftgases, wie z. B. Helium, gefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, daß als phosphorescierende Substanz radiumhaltiger, phosphorescierender Schwefel (Zinksulfid) eingeführt ist, der die Innenfläche der Röhre ganz oder zum Teil bedeckt oder an einem besonderen Tragstück sitzt. In dieser Weise hergestellte Lampen geben ein weißes Licht; der Stromverbrauch ist verhältnismäßig gering.

Kl. 21f. Nr. 235216 vom 20/12. 1907. [2/6. 1911].

Rudolf Pörscke und **Arnold Rahtjen**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von schwerschmelzbaren Glühfäden für elektrische Glühlampen nach dem Pasteverfahren.* Es wird ein aus schwerschmelzbarem Metall vermischt mit Bormetall bestehender Faden in einer frei brennenden Flamme carbonisiert u. dann in einer Ammoniakatmosphäre geglüht; hierbei nimmt das anwesende Bormetall aus dem Ammoniakgas Stickstoff auf, und legiert sich mit dem schwerschmelzbaren Metall, z. B. Wolfram, innig. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß auch das den Hauptbestandteil des Fadens bildende Metall, z. B. Wolfram, zum Teil in ein Nitrid übergeht.

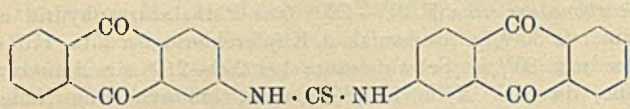
Kl. 22a. Nr. 235154 vom 22/10. 1909. [2/6. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines für die Bereitung von Lacken geeigneten blauroten Azofarbstoffs.* Es wurde gefunden, daß man einen wertvollen, für die Lackbereitung geeigneten, lichtechten blaustichig roten Azofarbstoff erhält, wenn man die Diazoverb. der *5-Nitro-2-amino-1-benzylsulfosäure* mit *β-Oxynaphthoesäure* kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 234922 vom 5/4. 1910. [26/5. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Behandelt man *Amino-*

anthrachinone oder deren Derivate, zweckmäßig in einem Lösungs- oder Suspensionsmittel bei Ggw. oder Abwesenheit katalytisch wirkender Substanzen, wie Kupfer, Kupfersalze, und mit oder ohne Verwendung Salzsäure bindender Mittel, mit *Trichlormethylschwefelchlorid* (Perchlormethylmercaptan), so gelangt man zu Derivaten, welche entweder direkt als Farbstoffe verwendbar sind oder als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden können. — Das Prod. aus *2-Aminoanthrachinon* hat wahrscheinlich nachstehende Formel. Es löst sich in Schwefel-



säure von 66° Bé. mit braunroter Farbe, in A., Bzl., Eg., Nitrobenzol ist es wl. Aus der mit alkal. Hydrosulfitlsg. erhaltenen Küpe wird Baumwolle in braunroten Tönen angefärbt, die beim Waschen und Hängen an der Luft in Orange übergehen. Man erhält aus *2,6-Diaminoanthrachinon* einen gelb, aus *2-Amino-6-oxyanthrachinon* einen braun, aus *2-Amino-3-methylanthrachinon* einen orange und aus *2-Amino-3-chloranthrachinon* einen gelbolive färbenden Küpenfarbstoff.

Kl. 22b. Nr. 234977 vom 8/4. 1909. [29/5. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe*, darin bestehend, daß man die aus mindestens zweifach sauer substituierten Anthrachinonderivaten u. Aminoaryl-o-carbonsäuren, deren in der Aminogruppe monosubstituierten Derivaten, ferner Thiophenol-o-carbonsäuren oder den Derivaten aller dieser Verbb. erhältlichen Kondensationsprodd. mit Kondensationsmitteln behandelt u. die erhaltenen Prodd. event. sulfiert. Zu der Kondensation sind vor allem sog. saure Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Phosphorsäureanhydrid, Aluminiumchlorid, Chlorzink etc., mit oder ohne Anwendung von Verdünnungs-, bezw. Flußmitteln geeignet. Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure oder anderen Kondensationsmitteln, welche gleichzeitig sulfierend wirken können, entstehen bei gemäßigter Einw. nicht sulfierte, bei energischerer Einw. dagegen sulfierte Kondensationsprodd. — Die aus *1,5-Dichloranthrachinon* und anthranilsaurem Kalium in Ggw. von Nitrobenzol unter Zusatz von Kupferoxyd dargestellte *Anthrachinon-1,5-bisanthranilsäure* ist ein dunkelviolettes Pulver; ihre Alkalisalze sind in W. ll. mit rotvioletter Farbe. Sie liefert mit konz. Schwefelsäure bei 100° die Verb. I., ein dunkelblaues Pulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotgelb; die Sulfosäure ist

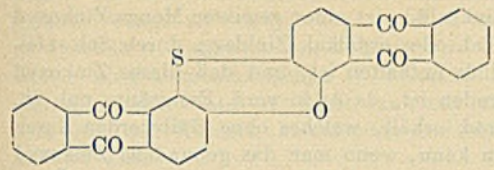
I. $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{NH}_{CO}>C_6H_4$ II. $C_6H_4<^{S}_{CO}>C_6H_2<^{CO}_{CO}>C_6H_2<^{S}_{CO}>C_6H_4$

in W. l. und färbt Wolle in saurem Bade in echten violetten Tönen. — Die durch längeres Kochen einer alkoh. Lsg. von 1,5-Dichloranthrachinon mit thiosalicylsaurem Kalium erhaltene *Anthrachinon-bis-thiosalicylsäure* stellt ein orangerotes Pulver dar; ihre Salze sind in W. mit orangegelber Farbe ll. Sie gibt mit 23%ig. Oleum die Verb. II., ein rotes Pulver, dessen Lsg. in konz. Schwefelsäure rot ist; ihre Sulfosäure ist in W. l. und färbt Wolle in echten roten Tönen an.

Kl. 22b. Nr. 235094 vom 18/3. 1910. [29/5. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung küpenfärbender Anthracenderivate.* Durch Kondensation der *Anthrachinonmercaptane* mit *Oxyanthrachinonen* mit Hilfe von Schwefelsäure gelangt man zu Körpern, welche sehr wertvolle Küpenfarbstoffe und leicht zugängliche Ausgangs-

materialien zur Darst. anderer Farbstoffe sind. Die Rk. vollzieht sich wahrscheinlich unter B. von Dianthrachinonylsulfiden (Thioäthern), wobei jedoch die Hydroxylgruppe erhalten bleibt oder ihrerseits eine neue ätherartige Bindung eingeht, so daß wahrscheinlich z. B. Körper von der nebenstehenden Konstitution entstehen. Man kann die Anthrachinonmercaptane, da sie durch konz. Schwefelsäure zunächst zu den Disulfiden oxydiert werden, durch diese ersetzen, ferner auch durch solche Mercaptanderivate, welche durch die S. gespalten werden, wie z. B. die Rhodanide, Xanthogenate, Acylverbb. oder Äther. Dasselbe gilt von den Oxyanthrachinonen, an deren Stelle ebenfalls Äther oder Acylderivate benutzt werden können. — Das Prod. aus *Anthrachinon-1-mercaptan* u. *1-Oxyanthrachinon* krystallisiert aus h. Chinolin in braunroten Nadeln; Lsg. in konz. Schwefelsäure smaragdgrün. Mit alkal. Hydrosulfit erhält man eine orange gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle braun angefärbt wird. Nach dem Spülen u. Seifen erhält man lebhaft gelbrote Färbungen von großer Echtheit.



Kl. 22b. Nr. 235155 vom 13/2. 1910. [2/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe.* Man gelangt zu wertvollen nachchromierbaren *Triphenylmethanfarbstoffen*, wenn man auf die durch Kondensation von Aminobenzaldehyden und deren Kernsubstitutionsprodd. mit 2 Molekülen einer aromatischen Oxycarbonsäure erhältlichen Leukoverbb. der Triphenylmethanreihe Chlordinitrobenzole oder ihre Sulfosäuren, wie 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure, 1-Chlor-4,6-dinitrobenzol-2-sulfosäure, einwirken läßt und die so erhältlichen, in der Aminogruppe substituierten Leukoverbb. durch Oxydation in die Farbstoffe überführt. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade gelb bis gelbrot an, durch Nachbehandlung der sauren Färbungen mit Chrom erhält man farbkräftige grüne Färbungen von guter Potting- und Lichtechtheit. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung der Leukoverbb. aus *o-Kresotinsäure* und *o-Chlor-m-amino-*, bezw. *o-Chlor-p-aminobenzaldehyd.*

Kl. 22e. Nr. 234961 vom 6/8. 1909. [26/5. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Indigos. 4,4'-Dihalogenindigo* läßt sich bei An- oder Abwesenheit von Halogenüberträgern durch Behandeln mit Halogenen schon bei gewöhnlicher oder sogar zweckmäßig künstlich erniedrigter Temp. glatt in Tri- und Tetrahalogenderivate überführen. Die hierbei entstehenden Prodd. sind durch direkte Halogenierung von Indigo selbst nicht zu erhalten. Statt des genannten Dihalogenindigos kann man bei vorliegendem Verf. auch die entsprechenden Dihalogenindigweiß oder die z. B. durch Oxydation von 4,4'-Dihalogenindigos bei Ausschluß von W. erhältlichen Dihalogendehydroindigos, bezw. deren Salze u. Bisulfitverbb. anwenden. An Stelle der Halogene selbst können mit dem gleichen Erfolg halogenabgebende Mittel, wie z. B. Sulfurylchlorid usw., benutzt werden. Die Prodd. färben in leuchtenden, grünblauen Nuancen, die insbesondere auch bei künstlichem Licht schön bleiben. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Chlorierung und Bromierung von *4,4'-Dichlorindigo.*

Kl. 22f. Nr. 235015 vom 7/9. 1909. [26/5. 1911].

William de Stucklé, Dieuze (Elsaß-Lothr.), *Verfahren zur Umsetzung eines aus alkalischen oder erdalkalischen Lösungen gefällten Zinksulfids in ein Produkt, das durch Glühen, ohne gelb zu werden, vollständig entwässert werden kann.* Das Gelbwerden des über 250° erhitzten Zinksulfids ist einer gewissen Menge Zinkoxyd zuzuschreiben, welche in dem aus alkal. oder erdalkal. Zinklsgg. durch Schwefelalkali oder Erdalkali gefällten Zinksulfids enthalten ist, und daß dieses Zinkoxyd mit dem *Schwefelzink* chemisch gebunden ist, da es in verd. Essigsäure unl. ist. Es hat sich gezeigt, daß man ein Prod. erhält, welches ohne Gelbwerden durch Erhitzen vollständig entwässert werden kann, wenn man das gebundene Zinkoxyd in Schwefelzink umsetzt. Die Umsetzung gelingt in Ggw. eines geringen Überschusses an Ammoniumsulfhydrat durch Erhitzen unter Druck auf ungefähr 155°.

Kl. 22g. Nr. 235365 vom 16/6. 1908. [9/6. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 223417 vom 18/6. 1907; C. **1910**. II. 354.)

Rudolf Eberhard, München, *Verfahren zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Wasserglas bei möglichster Beibehaltung des spezifischen Gewichtes, bezw. der vorhandenen Konzentration desselben.* Bei dem Verf. des Hauptpatents können die Salze des Chroms durch alkalilösliche Hydroxyde, anderer Metalle oder deren Salze ersetzt werden. Derartige Verbb. sind insbesondere: Zinnchlorür, Zinnhydroxyd, Zinntetrachlorid, zinnsaures Natron, Zinnsulfid, Zinnammonchlorid („Pinksalz"); Bleihydroxyd, Bleicarbonat, Bleizucker, Zinkhydroxyd, Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxyd, Aluminiumphosphat, Aluminiumsalze der Weinsäure, Citronensäure und anderer organischer SS.

Kl. 22h. Nr. 234806 vom 23/9. 1908. [22/5. 1911].

Pages Camus et Cie. und **Pierre Bardy**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung harzartiger Kondensationsprodukte*, darin bestehend, daß man in bekannter Weise die eventuell von Teer befreiten, heißen Destillationsprodd. des Holzes gemeinsam durch Kalkmilch, eine Lsg. von Soda oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien leitet und die dabei entstandene Lsg., eventuell nach vorausgegangener Filtration, ansäuert. Hierbei kann man das Ansäuern durch genügend langes Einleiten der essigsäurehaltigen Destillationsgase selbst bewirken. Die Prodd. sind in Ketonen und Methylalkohol l., in anderen Alkoholen etwas weniger l., in Lsgg. mit alkal. Rk., besonders Lsgg. von essigsauren Salzen, sll., weniger l. in neutralen Lsgg. u. fast unl. in den meisten SS. Sie werden durch Trocknen vom anhängenden W. befreit und können als Harzersatzmittel benutzt werden.

Kl. 22i. Nr. 234859 vom 31/12. 1909. [23/5. 1911].

Eduard Hauck, Altenburg, Sachsen-Altenburg, *Verfahren zur Herstellung von Gelatine aus durch Extraktion von Leimgut mittels schwefliger Säure bei niederer Temperatur gewonnener Gallertelösung*, dadurch gekennzeichnet, daß der sauren Lsg. ein Klärsalz, beispielsweise die zum Fällen von Verunreinigungen übliche schwefelsaure Tonerde, Alaun oder saure phosphorsaure Kalklsg. zugesetzt u. alsdann bis zur Neutralität ausgewaschen wird.

Kl. 26d. Nr. 235157 vom 14/1. 1910. [6/6. 1911].

Rudolf Barth, Gleiwitz, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus den Gasen der trockenen Destillation.* Es wird der in den Gasen enthaltene *Schwefelwasserstoff* benutzt, um nach seiner Überführung in schweflige S. zwecks Ersparung von Schwefelsäure bei der Darst. des *Ammoniumsulfats* zu dienen. Zu diesem Zwecke wird das aus den Kühlern abfließende Gaswasser so weit erhitzt, daß sich

der größte Teil des Schwefelwasserstoffes ausscheidet, während das Ammoniak darin bleibt. Der Schwefelwasserstoff wird dann durch ein geeignetes Mittel, beispielsweise in einem Verbrennungsofen, in schweflige S. übergeführt, u. diese wird den Gasen vor den Säurewäschern und dem Sättigungsgefäß zugeführt. Da nicht die gesamte Menge an Schwefelwasserstoff in das Gaswasser der Kühler übergeht, so wird der Rest ausgewaschen, u. zwar wird hierzu ein Teil des schwefelwasserstoffarmen, aber ammoniakreichen W. benutzt, das den Schwefelwasserstoffabtreibapp. verlassen hat. Dieses W. fließt dann mit Schwefelwasserstoff wieder angereichert dem von den Kühlern kommenden Gaswasser zu, so daß es von neuem verarbeitet wird.

Kl. 29a. Nr. 235325 vom 24/8. 1910. [9/6. 1911].

Rudolf Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zum Nachbehandeln von Kunstfäden auf der Spinnspule und Spinnspule mit verstellbarem Umfang zur Ausführung des Verfahrens.* Die Kunstseidenfäden erhalten auf der Spinnspule, nachdem sie auf dieser gesäuert und gewaschen worden sind, eine zusätzliche Spannung und werden unter dieser zusätzlichen Spannung getrocknet.

Kl. 29b. Nr. 234861 vom 16/8. 1910. [23/5. 1911].

Franz Becker, Dessau, *Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscose*, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohviscose in jedem beliebigen Konzentrations- u. Reifegrad der Dialyse gegen W. oder Alkalilauge unterwirft. Die Wrkg. der Dialyse auf die *Rohviscose* besteht darin, daß letzterer bei genügend langer Dauer der Dialyse alle krystalloiden Schwefelverbb. entzogen werden. Ist reines W. zum Dialysieren verwendet worden, so erhält man eine reine wss. Lsg. von *Natriumcellulosexanthogenat*, welche auch frei ist von überschüssigem Alkali. Sie zeigt jedoch große Neigung zur Abscheidung der Celluloseverb., weshalb man ihr zweckmäßig einen Zusatz von Natronlauge gibt, um sie haltbarer zu machen. Die gereinigte Viscose ist nach dem Filtrieren und eventuell Reifen zu beliebiger Verwendung geeignet.

Kl. 29b. Nr. 235219 vom 21/1. 1909. [6/6. 1911].

Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Groß-Auheim b. Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen unter Benutzung von basischem Kupfersulfat.* Man kann zur Erzielung technisch wertvoller konz. Celluloselsgg. von isoliertem basischen Kupfersulfat ausgehen, wenn man dasjenige basische Kupfersulfat verwendet, das durch Fällen heißer Vitriollsgg. mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, und dieses basische Sulfat zusammen mit der Baumwolle in einer zur Lsg. des Kupfers nicht hinreichenden Menge Ammoniak zur Rk. bringt. Das auf diese Weise gewonnene basische Kupfersulfat bietet den Vorteil eines chemischen Individuums $7CuO \cdot 2SO_3 + 6H_2O$, das konstante Zus. aufweist. Es ist gegen Wärme bis zu 150° vollkommen beständig, während sich Kupferhydrat sehr leicht in schwarzes, in Ammoniak unl. Hydrat verwandelt. Außerdem zeigen die daraus hergestellten Celluloselsgg. eine solche Beständigkeit gegen Temperaturerhöhungen, daß man sie ohne Schädigung auf 60° erwärmen kann. Die Weiterverarbeitung geschieht in der für Kupferoxydammoniakcelluloselsgg. bekannten Weise.

Kl. 29b. Nr. 235220 vom 10/1. 1908. [6/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 232605 vom 10/1. 1908; C. **1911**. I. 1095.)

Julius Gebauer, Charlottenburg, *Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden*

in feuchtem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß dem Verf. des Hauptpatents gewonnenen kautschukhaltigen Gebilde vor dem Vulkanisieren mit Albuminlsgg. behandelt werden und das Albumin in ihnen gleichzeitig mit der Vulkanisierung koaguliert wird.

Kl. 47a. **Nr. 234944** vom 29/6. 1909. [26/5. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Vernickelte eiserne Kochgefäße und andere Hohlgefäße der chemischen Großindustrie*, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen das Eisen des Gefäßes und ein sehr dünnes Nickelblech eine mehrere Millimeter starke Blei- oder Zinnschicht gelegt ist, die sich einerseits mit der eisernen Grundlage und andererseits mit dem dünnen Nickelblech homogen verbindet.

Kl. 48b. **Nr. 235135** vom 19/1. 1909. [1/6. 1911].

Max Arndt, Berlin, *Verfahren zum Kondensieren (Niederschlagen) von Metallen und Metalloiden*, dadurch gekennzeichnet, daß der Dampf, der aus an der Anode befindlichem Metall, bezw. Metalloid durch einen mit geringem Kathodenfall innerhalb eines Vakuums arbeitenden elektrischen Strom erzeugt wird, sich auf beliebig geformten Körpern, die in den Metalldampf eingeführt sind, als Nd., bezw. Folien von beliebiger, bezw. beabsichtigter Stärke kondensiert. Es ist gelungen, auf diese Weise z. B. von *Wolfram*, das wegen seiner Sprödigkeit und Härte weder duktil, noch walzbar ist, zusammenhängende Folien von beliebiger Stärke herzustellen. Ferner bietet das Verf. die Möglichkeit, elektrisch nichtleitende Körper, wie Glas, Porzellan o. dgl., mit spiegelnden Überzügen beliebiger Metalle zu versehen, wofür es bisher keine oder, wie z. B. in der Galvanoplastik, nur umständliche Verff. gab.

Bibliographie.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie. 7., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **C. Friedheim** und **F. Peters**. (6 Bände.) Bd. IV. Abteilung 1: Zink, Cadmium, Indium, Gallium, Germanium, Zinn u. Thallium, von W. Roth, H. Grossmann, W. Prandtl u. a. Heidelberg 1911. gr. 8. LXX und 1056 SS.

Bisher erschien: Band I, II, III, Abteil. 2 u. V, Abteil. 1. 1906—1910. Mark 206.

Gramont, A. de, Notions d'Analyse spectrale appliquée aux Essais industriels. Paris 1911. gr. in-8. 32 pg. av. 2 planches. Mark 1,50.

Günther P., Quarzglas. Seine Geschichte, Fabrikation und Verwendung. Berlin 1911. 8. 52 SS. mit 10 Figuren. Mark 1,40.

Haenle, O., Die Chemie des Honigs. Beitrag zur Nahrungsmittelchemie. 4. Auflage. Straßburg 1911. gr. 8. 80 SS. Mark 5.

Herzfeld, J., Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen etc. 2., neubearbeitete Auflage. (3 Teil.) Teil III: Praxis der Färberei, von B. Wuth. (10 Lieferungen.) Berlin 1911. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 3: S. 129—176. Jede Liefg. 1 Mark.

Teil I u. II. 1900—1905. 235 u. 400 SS. mit Figuren. Mark 23.

Klason, P., Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes. Berlin 1911. gr. 8. 41 SS. Mark 1,50.

Schluß der Redaktion: den 26. Juni 1911.