

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 3.

19. Juli.

Apparate.

F. C. ten Doornkaat Koolman, *Zwei neue Extraktionsapparate für Flüssigkeiten*. Der zur Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen mit Ä. dienende App. (Fig. 1) enthält die Fl. im Gefäß A, das bis zum Halsansatz damit gefüllt ist. Der Ä. kocht im Kölbchen B und fällt, im Kühler kondensiert, in den Trichter C, tritt aus den Düsen G aus und durchstreicht die Fl., um durch D wieder zurückzufließen. Der Trichter C besitzt am Rande mehrere Nuten, um die Ätherdämpfe

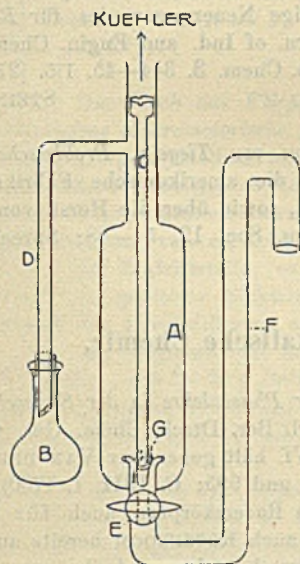


Fig. 1.



Fig. 2.

vorbeistreichen zu lassen. Rohr F ist an die Druckluftleitung angeschlossen, ein durch den Hahn E zu regelnder Luftstrom bewirkt Umrührung und gleichmäßige Extraktion der Fl. Da dieser App. bei in Ä. wl. Verb. keine absolut quantitativen Resultate gibt, konstruierte Vf. den in Fig. 2 abgebildeten App., bei dem sich die Fl. in der Schlange S befindet, welche durch ein Rohr von bedeutend kleinerem Durchmesser, als sie selbst besitzt, mit dem Trichter T verbunden ist. Die im Kölbchen A entwickelten Dämpfe steigen durch Z in den Kühler K, der kondensierte Ä. sammelt sich in E, tritt bei U in die Schlange und durchstreicht die Fl. in Perlen. In D findet Absetzen der mit dem Ä. mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen statt, die Wrkg. wird durch die Einschnürung F unterstützt. Trichter

L mit H_1 dient zum Füllen, Hahn H_2 zum Entleeren des App., dessen Inhalt bis auf 1000 ccm gesteigert werden kann. Er wird hergestellt durch die Glasbläserei des Inst. für Gärungsgewerbe, Berlin. (Wechschr. f. Brauerei 28. 230—31. 20/5. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe. Techn.-wiss. Lab.) PINNER.

von Heygendorff, *Perlendreieck anstatt Tondreieck*. In Tondreiecken werden die bisher üblichen Tonröhrchen mit Vorteil durch an den Berührungsstellen etwas abgeflachte, durchbohrte *Tonperlen* ersetzt. Diese springen in der Hitze weit seltener als Röhrchen, sind gegen Fall und Stoß fast unempfindlich u. lassen sich nach dem Unbrauchbarwerden des Drahtes zu neuen Dreiecken verwenden; ferner lassen sich Perlendreiecke der Größe der Tiegel etwas anpassen. — DRGM. Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Chem.-Ztg. 35. 523. 16/5.) HÖHN.

William M. Thornton, *Eine bequeme Stütze für Schmelztiegel*. Vf. benutzt eine Saponitplatte von den Dimensionen $1 \times 6 \times 25$ Zoll mit 4 Löchern von 3 Zoll Durchmesser als Stütze für Schmelztiegel. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 343—44. 1/5. [16/3.] Virginia. Geological Survey.) STEINHORST.

G. L. Spencer, *Ein automatischer Probeentnehmer für Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt an der Hand von Zeichnungen einige Neuerungen des für *Rohrzuckeruntersuchung* geeigneten App. (vgl. auch Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 253; C. 1910. II. 1499). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 344—45. 1/5. [27/3.] New-York und Cuba. Cuban-American Sugar Co.) STEINHORST.

A. F. Greaves Walker, *Die Fabrikation von Tiegeln, Probierscherben und Muffeln*. Der Vf. macht Mitteilungen über die amerikanische Fabrikation von Tiegeln, Probierscherben und Muffeln aus Ton, sowie über die Herst. von Graphitiegeln und -muffeln. (Trans. Americ. Ceram. Soc. 12. 54—68; Sprechsaal 44. 294—95. 18/5.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Ladenburg, *Über die Anwendung der Phasenlehre in der Stereochemie und über die Erkennung von Racemkörpern*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2377; 44. 676; C. 1910. II. 1140; 1911. I. 1171.) Vf. hält gegenüber VAN DER LINDEN und KRUYT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 963 und 995; C. 1911. I. 1730) aufrecht, daß der Löslichkeitssatz zur Erkennung von Racemkörpern auch für Flüssigkeiten verwendet werden darf, zumal da auch ROOZEBOOM bereits anerkannte, daß er mit der Phasenlehre nicht im Widerspruch steht, und ihn nur nicht als Kriterium gelten lassen wollte. Nach Ansicht des Vf. können sich enantiomorphe Körper, die in jeder Hinsicht (außer krystallographisch u. optisch) gleich sind, nicht in ungleicher Menge lösen, auch wenn sie in ungleicher Menge vorhanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1677. 17/6. [15/5.]) GROSCHUFF.

Paul Bary, *Über die Art der Auflösung kolloidaler Substanzen*. Legt man ein Stück *Kautschuk* in Benzol, so diffundiert dieses unter Volumvergrößerung hinein. Wird dadurch die Elastizitätsgrenze des Kautschuks überschritten, so zerfällt es in immer kleinere Stücke, die sich schließlich der Beobachtung des unbewaffneten Auges entziehen. Bei diesen kleinsten fest-flüssigen Teilchen hält dann die Oberflächenspannung der Volumvergrößerung das Gleichgewicht. Nimmt man statt des Benzols Petroleum, dessen Löslichkeit in Kautschuk geringer ist,

so genügt der Widerstand des Kautschuks gegen die Volumvergrößerung, um eine Überschreitung der Elastizitätsgrenze und damit den Zerfall und die Auflösung zu verhindern. Eine kolloidale Lsg. ist demnach eine Fl., die fest-flüssige Teilchen enthält, bei denen der Anziehung zwischen fest und fl. durch das Zusammenwirken von Elastizität und Oberflächenspannung der Teilchen das Gleichgewicht gehalten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1386—87. [22/5.*]) MEYER.

Bancelin, *Die Zähigkeit von Emulsionen*. Für die Zähigkeit einer Emulsion hat EINSTEIN die Formel $k' = k(1 + \varphi)$ abgeleitet, in der k' der Viskositätskoeffizient der Emulsion, k derjenige der reinen Fl. und φ das Gesamtvolumen der in der Volumeinheit suspendierten Teilchen ist. Verss., die mit Gummigutt- und Mastixsuspensionen ausgeführt wurden, zeigten aber Abweichungen von der EINSTEINSchen Formel, der deshalb von EINSTEIN nun die Form $k' = k(1 + 2,5 \varphi)$ gegeben wird. Die BANCELINSchen Verss. lassen sich durch die Gleichung: $k' = k(1 + 2,9 \varphi)$ wiedergeben. Emulsionen von Gummigutt in Wasser-Glycerinmischungen, von Methylenblau in W. verhielten sich ebenso. Während sich ferner die Zähigkeiten von wss. Zucker- und Glycerinlsgg. durch analoge Formeln ausdrücken lassen, weisen Phenol-, Harnstoff- und Salzlsgg. viel geringere Viskositätskoeffizienten auf. Im Anschluß an J. PERRIN wird die AVOGADROSche Zahl aus einer 1%ig. Zuckerlsg. zu $N = 70 \cdot 10^{22}$ berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1382—83. [22/5.*]) MEYER.

L. Riéty, *Die durch das Fließen einer Kupfersulfatlösung in einem Capillarrohr hervorgerufene elektromotorische Kraft*. Läßt man durch ein Capillarrohr eine Kupfersulfatlsg. (10 g krystallisiertes CuSO_4 pro Liter W. unter einem Druck von ca. 90 Atmosphären strömen, so konstatiert man zwischen den beiden Cu-Elektroden in den Kupfersulfatbehältern, in welche die Enden der Capillare tauchen, eine Potentialdifferenz von ca. 0,03 Volt. Das Potential ist an der Austrittsstelle höher als bei der Eintrittsstelle; es findet also im Sinne des Flüssigkeitsstromes ein Transport von positiver Elektrizität statt. Die beobachtete Potentialdifferenz ist proportional der Druckdifferenz an den Enden der Röhre. Läßt man die Konzentration der Lsg. variieren, so ändern sich die erhaltenen Potentialdifferenzen rapide. Für Lsgg., die 2—20 g Sulfat pro Liter enthalten, ist das Prod. aus der spezifischen Leitfähigkeit u. der auf eine Atmosphäre bezogenen Potentialdifferenz merklich konstant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1375—76. [22/5.*]) BUGGE.

A. M. Tyndall, *Über die Entladung aus einer elektrisierten Spitze*. Aus Messungen des elektrischen Feldes in der Nähe einer elektrisierten Spitze geht hervor, daß die bei der Spitzenentladung beobachteten Erscheinungen auf eine neben der Ionisierung durch positive Ionen auftretende Emission von ungeladenen, sich sehr rasch bewegenden Teilchen zurückzuführen sind. Diese Teilchen haben eine Reichweite von 1—2 cm bei Atmosphärendruck. Die Ansicht, daß bei kleinen Strömen in der Luft nur Ionen eines Zeichens zwischen dem Glimmlicht und der Spitze u. der Platte anwesend sind, scheint nicht haltbar. Wahrscheinlich findet für alle Ströme eine Rückentladung von der Platte statt, die mit dem Strom wächst und in gewissen Punkten auf der Platte unter besonderen Bedingungen sehr verstärkt wird. — Bei der Spitzenentladung in reinem Wasserstoff scheint das positive Ion ein geladenes Molekül zu sein. Enthält der Wasserstoff Sauerstoff in geringen Mengen, so findet Verb. zwischen beiden Elementen statt, und zwar nur zwischen ihnen, auch wenn Stickstoff in größerer Menge gleichzeitig anwesend ist. Die Kurve für den Betrag der Vereinigung von O und H pro Coulomb und % O geht durch ein Maximum bei 0,003% Sauerstoff (negative Entladung); die

Vereinigung ist dann ca. 3-mal größer als bei einem O-Gehalt von 14%. Bei positiver Entladung existiert ein viel kleineres Maximum. Über die Theorie dieser Erscheinungen s. Original! (Philos. Magazine [6] 21. 585—603. Mai. Bristol. Univ.)

BUGGE.

Dm. Dobrosserdow, *Experimentelle Untersuchungen über den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante der Stoffe mit deren Zusammensetzung und Struktur.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 73—130. 225—318. 454—96. — C. 1911. I. 953.)

v. ZAWIDZKI.

E. Baud, *Über die molekulare Schmelzwärme.* Für den Zusammenhang zwischen molekularer Schmelzwärme, absol. Schmelztemp. und anderen Eigenschaften der Stoffe sind verschiedene Gleichungen aufgestellt worden. Eine Prüfung dieser Gleichungen an Stoffen, die Vf. auf Grund seiner Formel $\Delta t = K \cdot \lg x \cdot T^2$ (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 114; C. 1911. I. 962) als praktisch normal bezeichnet, ergab eine recht mangelhafte Übereinstimmung mit dem Versuchsmaterial. Es wird

daher aus der CLAPEYRONschen Gleichung eine neue Formel $\frac{Q}{T} = K(V - V')_{15}$ unter der Annahme abgeleitet, daß die Volumänderung beim Schmelzen gleich dem Unterschiede der J. TRAUBESchen Kovolumina des festen und des fl. Stoffes bei der Schmelztemp. $(V - V')_T$ ist, und daß die Kovolumina sich ferner wie ein Gas ausdehnen: $(V - V')_T = (V - V')_{15} \frac{T}{273 + 15}$. Die neue Gleichung soll auch

experimentell geprüft werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1480—83. [29/5.*])

MEYER.

Anorganische Chemie.

Jacques Duclaux, *Die Konstitution des Wassers.* Nach einer Annahme RÖNTGENS ist das fl. W. als eine Lsg. von Eismolekülen, $(H_2O)_x$, in fl. H_2O , von Eis in Hydrol anzusehen. Zur Best. des Polymerisationsgrades x , den man nach wenig übereinstimmenden Ergebnissen bisher gleich 3 gesetzt hat, betrachtet DUCLAUX den Einfluß einer Temperatur- und Druckänderung auf den Ausdehnungskoeffizienten des W. Er erhält so für den *Polymerisationsgrad des Eismoleküls* Werte, die zwischen 9 und 12, bezw. zwischen 6 und 23 liegen. Schließlich kann man auch aus der spezifischen Wärme des festen Eises und der spezifischen Wärme des fl. W. einen Schluß auf die Größe x machen, die sich dann zu 12 ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1387—90. [22/5.*])

MEYER.

Herbert Edmeston Watson, *Über Regelmäßigkeiten im Spektrum des Neons.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 833; C. 1910. II. 137.) Vf. erhielt ein Spektrum des Neons mit 321 Linien, deren Zusammenfassung zu Gruppen diskutiert wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 130—35. 18/5. [13/3.*] Cambridge. Trinity College.)

FRANZ.

Georges Claude, *Über die leuchtenden Neonröhren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1122; C. 1911. I. 374.) Der Vf. berichtet über einige Verbesserungen, die er an den früher beschriebenen leuchtenden Neonröhren angebracht hat. Da kleine Elektroden sich sehr schnell verflüchtigen und die Röhre dann oft vor vollständiger Formierung erlischt, wurden die Elektroden vergrößert. Gute Resultate wurden erhalten mit 5—6 m langen Röhren bei Anwendung von Elektroden, deren Oberfläche 5 qdm pro Ampère betrug. Hierbei wurde eine Leuchtdauer von 400 Stdn. beobachtet, ohne daß eine andere Modifizierung des Leuchtzustandes

eingetreten wäre wie eine fast unmerkliche Verringerung der Potentialdifferenz an den Enden der Röhre. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1377—79. [22/5.*])
BUGGE.

E. Weintraub, *Über die Eigenschaften und die Darstellung des Elementes Bor*. Zur Darst. von Bor benutzt Vf. zwei Methoden. Die erste beruht auf der Reduktion von Borsäureanhydrid mit Mg bei hoher Temp. Unter gewissen Bedingungen entsteht hierbei eine Verb. der Zus. B_3O , *Borsuboxyd*. Verunreinigungen des Bors (Borsuboxyd oder -nitrid, Magnesiumborid) werden entfernt, indem man auf eine Temp. nahe dem F. des Bors (ca. 2000°) erhitzt. Bei dieser Temp. dissoziieren die genannten Verbb., Mg und N entweichen als Elemente, der O liefert B_2O_3 . Die Hauptschwierigkeit bei Anwendung dieser Methode besteht in der Herst. einer Temp. von 2000° unter Vermeidung von Kohlenstoffapp., da Bor sich bei dieser Temp. leicht mit C verbindet. — Die zweite Methode besteht in der Zers. von *Borchlorid* durch Wasserstoff bei Rotglut. Die Rk. kann in verschiedener Weise ausgeführt werden, erstens in einem Lichtbogen zwischen Elektroden aus Bor oder Kupfer mit Wasserkühlung in einer Atmosphäre von BCl_3 und H_2 , oder zweitens, indem man einen Strom von Wasserstoff und Borchlorid durch ein auf dunkle Rotglut erhitztes Graphitrohr leitet. Man kann die Temp. so regulieren, daß keine Verb. zwischen Graphit und Bor eintritt, und sehr reines Bor erhalten wird. BCl_3 wird am besten durch Überleiten von Cl über Borcarbid dargestellt, das man seinerseits im elektrischen Ofen aus B_2O_3 und Kohle gewinnt.

Reines Bor ist schwarz, amorph und besitzt muscheligen Bruch. Es ist außerordentlich hart und ritzt alle harten Substanzen außer Diamant. Der F. liegt zwischen 2000 und 2500°, wahrscheinlich näher der letzteren Temp. Die Dampftension des Bors ist schon bei 1200° merklich, trotzdem kann man es sowohl an der Luft, wie im Vakuum schmelzen. Sehr merkwürdig sind die elektrischen Eigenschaften des Elementes. In der Kälte ist Bor ein sehr schlechter Leiter, sein spezifischer Widerstand ist ca. 10^{12} mal so groß wie der des Cu. Beim Steigen der Temp. steigt die Leitfähigkeit sehr rasch, so daß zwischen Zimmertemp. und 400° der spezifische Widerstand im Verhältnis $2 \times 10^6 : 1$ abnimmt. Bei Zimmertemp. fällt der Widerstand für je 16° Temperaturerhöhung um den halben Wert. — Vf. bespricht die Verwendbarkeit des Bors für technische Zwecke. Zuzufolge der großen Empfindlichkeit gegen Differenzen der Temp. wäre es für thermometrische Instrumente, für Thermoregulatoren, zur Messung strahlender Energie u. s. f. zu gebrauchen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 299—301. Mai. [17/2.*])

PINNER.

E. Henriot, *Die Strahlung des Rubidiums*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 851; C. 1911. I. 1677.) Eine Oberfläche von 971 qcm *Rubidiumsulfat* gibt einen Strom von $3,64 \cdot 10^{-13}$ Ampère, während *Kaliumsulfat* unter den gleichen Bedingungen einen Strom von $2,74 \cdot 10^{-13}$ Ampère liefert. Die vom Rubidium ausgesandte Strahlung ist also viel intensiver; sie besitzt aber ein viel geringeres Durchdringungsvermögen, was die Unters. ihrer Absorptionskurve sehr erschwert. Verss. mit sehr reinem Rubidiumchlorid ergaben, daß man es mit praktisch homogenen Strahlen zu tun hat. Berechnet man den Absorptionskoeffizienten (als absorbierendes Medium wurde sehr dünnes Papier verwendet) nach der Formel $\lambda/p = \frac{J}{p} \log \frac{J_0}{J_p}$, so findet man, daß dieser Koeffizient in dem Maße abnimmt, wie die passierte Schichtdicke wächst. Das Absorptionsgesetz ist nicht einfach exponential, sondern entspricht der Formel:

$$\frac{J_p}{J_0} = 0,90 e^{-162 p} + 0,10 e^{-950 p}.$$

Wie beim Kalium, kommen α -Strahlen wohl nicht in Betracht; jedenfalls ließen sich α -Strahlen durch ihre Szintillationen nicht nachweisen. Die Unters. verschiedener Rb-Salze (Sulfat, Chlorid, Jodid, Nitrat, Alaun), die verschiedenen Ursprungs u. verschiedenen Behandlungen unterworfen waren, zeigte, daß zwischen Strahlung und Rb-Gehalt ziemlich gute Proportionalität besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1384—86. [22/5.*])
BUGGE.

F. E. E. Lamplough, *Die Gefrierpunktserniedrigung des Natrium- und Calciumchlorids*. Calciumchlorid, F. 767°, zeigt, als Lösungsmittel verwendet, die folgenden molekularen Gefrierpunktsdepressionen, die für 0,025 Grammoll der gel. Substanz in 100 g CaCl_2 berechnet sind: SrCl_2 240, LiCl 340, NaCl 362, BaCl_2 380, KCl 448. Nach dem Verlauf der *Erstarrungspunktskurve aller Gemische von NaCl und CaCl₂* scheint keine feste Lsg. der beiden Salze zu existieren. Lsgg. von 0,05 Grammoll gel. Salze in 100 g *Natriumchlorid*, F. 799,53°, zeigen folgende Gefrierpunktsdepressionen: NaBr 81, KCl 166, LiCl 164, CaCl_2 180, SrCl_2 176, BaCl_2 202, Na_2CO_3 180, Na_2SO_4 204, so daß sich alle Salze, abgesehen vom NaBr , in NaCl im gleichen Molekularzustand zu befinden scheinen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 193—96. 18/5. [13/3.*] Cambridge. Trinity College.)
FRANZ.

E. S. Shepherd und G. A. Rankin, *Vorläufiger Bericht über das ternäre System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Eine Untersuchung über die Konstitution der Portlandzement-Klinker. Nebst optischen Untersuchungen von Fred. E. Wright*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 19—64. 26/5. [1/3.]. — C. 1911. I. 1793.)
BUSCH.

C. Auer v. Welsbach, *Notiz über die Elemente des Thuliums*. Das Thulium besteht auf Grund der spektroskopischen Prüfung der zurzeit vorliegenden Fraktionen der Thuliumreihen im wesentlichen aus 3 Elementen: Thulium I (Tu I) steht zwischen Aldebaranium und dem folgenden Tu-Element. Seine Reindarst. ist mit den gegenwärtigen Methoden kaum möglich. Die Salze absorbieren die im äußersten Rot liegenden Strahlen bis $\lambda = 700$. — Thulium II (Tu II), sehr schwierig rein zu erhalten, bildet ein fast weißes Sesquioxid. Die Salze mit ungefärbten Anionen sind bei Tageslicht blaß gelblichgrün, bei künstlichem Licht, in welchem die roten Strahlen vorherrschen, schön smaragdgrün; ihre Farbe ist nahezu komplementär mit jener der Er-Salze. Sie geben das bisher dem Tu zugeschriebene Absorptionsspektrum, dessen Bänder bei $\lambda = 685$ u. 464 liegen. Die Oxyde jener Fraktionen, welche diesen Körper neben Ad am reichlichsten enthalten, zeigen beim Erhitzen in der Flamme eine charakteristische Lichterscheinung; bevor die Erde in das eigentliche Glühen kommt, erstrahlt sie kurze Zeit purpurrot. Diesem Aufleuchten entspricht ein äußerst glänzendes Bandenspektrum, das dem von der hocherhitzten Erde dauernd gegebenen ähnlich ist. — Thulium III (Tu III), ebenso schwierig darzustellen wie Tu I. — Zwischen Ad u. Tu I, ferner zwischen Tu II und Tu III dürften noch einige andere Elemente stehen, die sich nur durch Intensitätsdifferenzen der Funkenlinien zu erkennen geben. — Über die charakteristischen Linien der Öffnungsfunkenspektren von Tu I, II u. III siehe das Original. (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien 120. Abt. IIb. 193—95. März. [2/3.*]; Monatshefte f. Chemie 32. 373—76. 6/6.)
HÖHN.

Marcel Delépine, *Über die Pyridinopentachloriridite*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 878; C. 1911. I. 381.) Pyridin ersetzt, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, das H_2O der Aquopentachloriridite, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_6]_2\text{M}_2$, oder 1 Mol. Alkalichlorid der Hexachloriridite, IrCl_6M_3 , unter B. von Pyridinopentachloririditen, $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5]_2\text{M}_2$. Die Pyridinopentachloriridite des K, Na u. NH_4 sind krystallinische Körper von blaßorange-gelber bis granatroter Farbe, je nach der Dicke der

Krystalle; sie sind ll. in W., weniger in verd. A., unl. oder kaum l. in absol. A. Diese Alkalisalze werden nur durch Thallium-, Blei-, Silber-, Mercurosalze u. Mercurinitrat gefällt; HgCl_2 fällt sie nicht, weshalb auch NaCl den durch Mercurinitrat erzeugten Nd. sogleich wieder in Lsg. bringt. Die Thallium- und Bleisalze sind krystallinisch, die Hg-Salze amorph und orange-gelb, das Ag-Salz ist amorph, gelblichweiß und ll. in NH_3 . Die letztere Lsg. scheidet orange-gelbe Krystalle von der Zus. $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5](\text{NH}_3\text{Ag})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab, die an der Luft in 4–5 Tagen ihr gesamtes NH_3 und H_2O verlieren und sich in grünlich-gelbes Ag-Salz verwandeln. — Die Rb- und Cs-Salze konnten bisher völlig rein erhalten werden.

Die Pyridinopentachloriridite verlieren unter dem Einfluß von Chlor, HNO_3 oder Königswasser 1 Atom Metall u. gehen dabei in die *Pyridinopentachloriridate*, $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_5\text{M}$, über. Andere Oxydationsmittel, wie $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, CrO_3 , K_3FeCy_6 , Br, sind ohne Wrkg. Die Alkalipyridinopentachloriridite sind gegen verd. SS. selbst in der Hitze u. gegen verd. Alkalien in der Kälte beständig. Konz. H_2SO_4 löst die Iridite bei 100° , ohne ihnen den Pyridinrest zu entziehen, verd. Alkalien verwandeln sie in der Hitze in Iridate. H_2S wirkt selbst in der Hitze erst nach längerer Zeit, dagegen spaltet Na_2S in der Siedehitze im Laufe einiger Stunden das gesamte Pyridin ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1390–93. [22/5.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Duffour, *Über einige neue, komplexe Derivate des Iridiums: Iridotetrachloroxalate und Tetrachloriridite.* (Vergl. VÉZES und DUFFOUR, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 869; C. 1909. II. 1629.) Trägt man in eine h. Lsg. von Dinatriumchloroiridat, $\text{IrCl}_5\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, neutrales Natriumoxalat ein, so färbt sich die Fl. nach vorübergehendem Aufschäumen grünlich u. bei weiterem Kochen wieder rot. Die in der Hitze konz. Fl. scheidet beim Erkalten NaCl und wohl auch Na-Oxalat ab, während das gebildete Trinatriumiridotetrachloroxalat, $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Na}_3$, in Lsg. bleibt und nicht krystallisiert. Mit KCl setzt sich diese Lsg. zum korrespondierenden K-Salz, $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dunkelrotbraune, fast schwarze, stark dichroitische, ziemlich stark doppelbrechende, orthorhombische Prismen, um. Auf Zusatz von AgNO_3 zur k. Lsg. des K-Salzes fällt das Ag-Salz, $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ag}_3$, als hellbrauner, amorpher, in W. fast unl. Nd. aus. Die aus diesem Ag-Salz durch doppelte Umsetzung erhaltlichen Rb-, Cs- u. NH_4 -Salze enthalten ein Mol. Krystallwasser u. bilden stark dichroitische, in W. ll., orthorhombische Nadeln, welche mit dem K-Salz anscheinend isomorph sind. Zersetzt man das Ag-Salz mit der äquivalenten Menge HCl in k. wss. Lsg., filtriert das AgCl ab und konz. die rote Lsg. rasch im Vakuum über H_2SO_4 , so krystallisiert die freie *Iridotetrachloroxalsäure*, $\text{IrCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_3$, teilweise in äußerlich dem K-Salz zum Verwechseln ähnlichen, hexagonalen Blättchen.

Die freie Iridotetrachloroxalsäure ist sehr unbeständig. Beim Versuch, die S. umzukrystallisieren, spaltet sich dieselbe in Oxalsäure und *Tetrachloriridosäure*, IrCl_4H ; versetzt man das Zersetzungsprod. in wss. Lsg. mit BaCO_3 , so erhält man Bariumoxalat und eine rote Lsg., welche beim Eindunsten glänzende, zerfließliche, nicht krystallisierende Schuppen des Ba-Salzes, $(\text{IrCl}_4)_2\text{Ba}$, hinterläßt. Dieses Ba-Salz gibt mit AgNO_3 einen hellgrünlichbraunen Nd., in dem das korrespondierende Ag-Salz vorliegt, aber kein AgCl . (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1393–96. [22/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Emil Fischer, *Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang.* Dem Kreisprozeß, den WALDEN zwischen aktiver Äpfelsäure und Halogenbernsteinsäure entdeckte, konnte der Vf. einen zweiten zwischen α -Aminosäure und α -Halogensäure

an die Seite stellen. Weiter konnte er den Nachweis liefern, daß dieselbe Substitutionsreaktion optisch verschieden verlaufen kann, wenn kleine Veränderungen an den mit dem asymm. C-Atom verbundenen Gruppen vorgenommen werden. Diese Resultate werden zusammengestellt. Die einzige Substitution, für die eine Umkehrung bisher nicht sicher nachgewiesen werden konnte, ist der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl bei Einw. von HNO_2 . Aber Anzeichen für die Möglichkeit einer solchen Umkehrung liegen doch vor. Von β -substituierten SS. scheint bei der β -Aminobuttersäure eine solche Umkehrung möglich zu sein; die durch salpetrige S. aus ihr entstehende Oxysäure ist optisch verschieden von derjenigen, welche man bei der Umwandlung der Aminosäure in Chlorbuttersäure durch Nitrosylchlorid und deren spätere Verwandlung in Oxysäure erhält. Die *Waldensche Umkehrung* scheint ein allgemeiner Vorgang zu sein, der mit dem Wesen des *Substitutionsvorganges* aufs engste verknüpft ist. Der Vf. glaubt, daß bei jeder Substitution am C-Atom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden zu treten braucht, sondern ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann. Die WALDENSche Umkehrung darf nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden, sondern ist ein normaler Vorgang und kann im allgemeinen ebenso leicht erfolgen wie ihr Gegenteil. — Ob die Konfiguration bei der Substitution die gleiche bleibt oder verändert wird, oder ob Racemisierung eintritt, ist einerseits durch das Wesen der benutzten Rk. und andererseits durch die Natur der anderen am C haftenden Gruppen bedingt. — Da optische Antipoden von gleichem Energieinhalt und mithin von gleicher Stabilität sind, so ist vom energetischen Standpunkt aus für die Entstehung der beiden Antipoden die gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden. Die Erscheinungen sind aber nur zu erklären, wenn man zur Darst. der Konfiguration eines asymm. Moleküls die starren *Modelle des Kohlenstoffatoms* von KEKULÉ, VAN'T HOFF etc. nach dem Vorgange von WERNER durch ein *bewegliches* ersetzt.

Der Substitution dürfte in der Mehrzahl der Fälle eine Addition der aufeinander wirkenden Moleküle vorausgehen (KEKULÉ, MICHAEL). Bei dem Zerfall von solchen *Additionsverb.* (Polymolekülen) findet nun eine neue sterische Anordnung der Substituenten am C-Atom statt. Der neue Substituent kann hierbei an die gleiche Stelle treten, welche die abgelöste Gruppe einnahm, oder an eine andere Stelle. Der zweite Fall bedeutet beim asymm. C-Atom eine WALDENSche Umkehrung. Beide Fälle können auch gleichzeitig eintreten. Das bedeutet Racemisation, und diese kann wieder partiell oder vollständig sein. Die Racemisierung wird anscheinend durch die Nachbarschaft eines Phenyls gefördert. Sie kann aber auch sekundär durch den Einfluß der verwendeten Agenzien herbeigeführt werden, doch sind diese wohl die selteneren Fälle.

Um diese Anschauungen bequemer darzustellen, benutzt der Vf. das Modell (Fig. 3). Als C-Atom dient eine kleine Holzkugel, die mit Kratzbürsten überzogen ist. Die Substituenten werden durch verschieden gefärbte, hohle Celluloidkugeln dargestellt. Sie sind durch einen Holzstift auf einer Korkplatte befestigt, welche ebenfalls mit Kratzbürsten versehen ist. Dadurch lassen sich die Substituenten an jeder Stelle des C-Atoms bequem ansetzen und wieder ablösen. Wenn die Haftflächen so groß sind, daß sie den Hauptteil der Kugeloberfläche des C-Atoms in Anspruch nehmen, so ist einer willkürlichen Veränderung der sterischen Anordnung vorgebeugt. Wohl aber kann man sich denken, daß alle 4 Substituenten sich gleichzeitig und im selben Sinne auf der Kugeloberfläche des Kohlenstoffs verschieben, oder daß die einzelnen Substituenten um eine Gleichgewichtslage verschiedenartige Bewegungen ausführen.

Die B. von Additionsverb. durch „Nebervalenzen“ läßt sich am Modell B darstellen. Mit der einen Bürste wird das Gerüst noch an den Kohlenstoff angeheftet,

auf der gegenüberstehenden Bürstenfläche läßt sich das zu addierende Molekül anheften. — Nimmt man z. B. bei der Verwandlung einer aktiven α -Brompropionsäure in die entsprechende aktive Aminosäure durch fl. NH_3 an, daß die Additionsverb. aus 1 Mol. α -brompropionsäurem NH_4 und 1 Mol. NH_3 besteht, so ist das Schema dafür in Fig. 3A dargestellt. Die Kugeln 1, 2, 3, 4 bezeichnen die vier am asymmetrischen C haftenden Gruppen H, Br, CH_3 u. CO_2NH_4 . Kugeln 5 u. 6 bedeuten H u. NH_2 ; sie sind durch eine Nebenvalenz an C geheftet. Fig. 4B zeigt

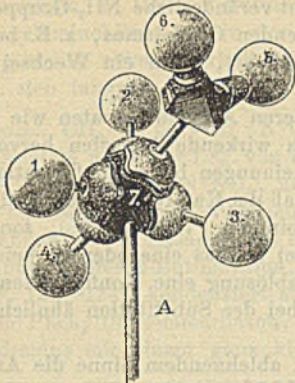


Fig. 3.

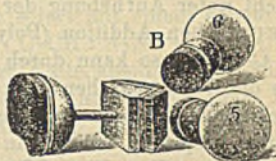


Fig. 4.

deutlicher die Anordnung der Additionsgruppe. — Wird das Halogen vom C abgelöst u. geht in die ionisierte Form über, so kann an seine Stelle entweder NH_2 treten, wodurch die Konfiguration nicht geändert wird, oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an die Stelle des Halogens und überläßt dafür seinen Platz dem NH_2 . Im letzteren Falle ist die WALDENSche Umkehrung geschehen. Finden beide Prozesse gleichzeitig statt, so erfolgt vollständige oder teilweise Racemisation.

Diese Interpretation der B. von aktiven Aminosäuren aus den Halogenverb. läßt sich mit kleinen Variationen auf andere Substitutionen am asymmetrischen C-Atom ausdehnen. Es wäre wünschenswert, Methoden zu haben, durch welche solche Additionsverb. nachgewiesen und charakterisiert werden können.

Bisher ist es in keinem Falle möglich gewesen, sicher zu entscheiden, bei welcher der zwei verschiedenen Substitutionen bei der WALDENSchen Umkehrung der Konfigurationswechsel erfolgt. Noch weniger läßt sich für neue Fälle der Eintritt des Konfigurationswechsels voraussagen. Alle Schlüsse, die man bisher über die Konfiguration optisch-aktiver Substanzen aus Substitutionen am asymmetrischen C-Atom gezogen hat, sind unsicher. Daraus erklären sich auch die Mißerfolge von J. WISLICENUS bei den Konfigurationsbest. der ungesättigten Verb. u. der daraus durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff entstehenden gesättigten Körper. Denn der Übergang einer ungesättigten Verb. in eine gesättigte kann in sterischer Beziehung dem Substitutionsprozeß am asym. C-Atom verglichen werden.

Entgegen der Vermutung von WERNER u. VAN'T HOFF warnt der Vf. vor der Verallgemeinerung der Annahme, daß die Anlagerung von Hydroxylen stets ein normaler, d. h. ohne Konfigurationswechsel stattfindender Prozeß sei. Bei Konfigurationsbest. ist es ratsam, keine Rk. zu benutzen, bei welcher eine Substitution am asym. C-Atom stattfindet. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß bisher in den sterischen Formeln der Zuckergruppe kein Widerspruch gefunden wurde.

Der Vf. bespricht dann die Substitution des asym. C-Atoms bei optisch-

aktiven Substanzen mit mehreren asymm. Kohlenstoffen. Entsteht hier nur ein einziges Prod., so ist die Konfiguration entweder dieselbe oder im Sinne einer vollständigen WALDENschen Umkehrung geändert. Entsteht dagegen ein Gemisch von zwei Isomeren, die aber keine optischen Antipoden sind, so entspricht das der partiellen oder vollständigen Racemisierung von Körpern mit einem asymm. C-Atom. Der Vf. führt Beispiele für die Beurteilung der Frage aus der Zucker- u. Terpen-gruppe an; wichtige Anhaltspunkte dürfte die Bearbeitung des Isolencins, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefern, wo das eine asymm. C-Atom indifferente Gruppen trägt, während am anderen die leicht veränderliche NH_2 -Gruppe haftet.

Auch bei Substitutionsvorgängen im lebenden Organismus, z. B. beim Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl oder umgekehrt, kann ein Wechsel der Konfiguration erfolgen.

Die gegenseitige Umwandlung von isomeren Äthylenderivaten wie Fumar- u. Maleinsäure, besonders die durch katalytisch wirkende Agenzien hervorgerufene, erinnert in mancher Beziehung an die Erscheinungen beim Konfigurationswechsel optisch-aktiver Substanzen. Nimmt man an, daß der Katalysator sich vorübergehend anlagert, nicht unter Aufhebung der Doppelbindung (WISLICENUS), sondern nach Art der KEKULÉschen Addition (Polymoleküle) an das eine oder an beide doppelt gebundenen C-Atome, so kann durch Wiederablösung eine Konfigurationsänderung erfolgen, die der WALDENschen Umkehrung bei der Substitution ähnlich ist. Das ist am Kugelmodell leicht zu erkennen.

Schließlich bespricht der Vf. in kritisch ablehnendem Sinne die Ansicht von NEF (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 645; C. 1908. I. 1827), daß die *Valenzen des Kohlenstoffs* nur paarweise gleichwertig sind. Gäbe es z. B. zwei verschiedene ungesättigte Carbonsäuren $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\pm$ und $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\mp$, so müßten sich von diesen beiden Carbonsäuren auch zwei stereoisomere Propionsäuren oder analoge Stoffe ableiten, denn die beiden H-Atome wären verschieden gebunden.

In einer Nachschrift hebt der Vf. die Übereinstimmung dieser Betrachtungen hervor mit den inzwischen von WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 873; C. 1911. I. 1493) aus weit davon abliegenden Beobachtungen geäußerten Ansichten. (Liebig's Ann. 381. 123—42. 10/5. [14/3.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

L. Barthe, *Phosphate des Uranyls und der Amine*. Sättigt man eine Lsg. von Orthophosphorsäure mit einem sehr großen Überschuß des betreffendenamins und versetzt diese Lsg. darauf unter ständigem Umrühren tropfenweise mit einer Lsg. von Uranacetat, so bildet sich ein homogener, blaßgelber, kolloidaler Nd., welchen man durch Dekantieren zuerst mit einer wss. Aminlsg., darauf mit A. auswäscht und auf Ton über H_2SO_4 trocknet. Dargestellt wurden die Verbb. des *Uranylphosphats mit Methyl-, Äthyl- und Trimethylamin*, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$, bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{NHUO}_2\text{PO}_4$. Diese Verbb. sind sehr beständig und zers. sich bei 100° nicht; sie sind unl. in k. W., welches eine opalartige, gelbliche Farbe annimmt, als ob es kolloidalen S enthielte, l. dagegen in verd. Mineralsäuren zu klaren, gelblichen Fl. In trockenem Zustande lassen sich die Verbb. zu einem kanariengelben Pulver zerreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1396—97. [22/5.*]) DÜSTERBEHN.

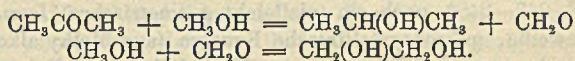
P. L. Vignier, *Über den Tetrolaldehyd (2-Butinal)*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 269; C. 1911. I. 870.) Das *Tetrolacetal*, $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 403; C. 1909. II. 1420), läßt sich noch einfacher nach der Methode von MOUREU und DELANGE durch Einw. von Orthoameisensäureester auf Allylenmagnesiumbromid erhalten. Farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp._{13} 60—61°, Kp. 169—170°, D.^{16} 0,902, $n_D^{16} = 1,427$. Die Hydrolyse

des Acetals führt man am besten durch Dest. mit 10%ig. Oxalsäurelsg. aus. *Tetrolaldehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHO}$, farblose Fl. von außerordentlich stechendem Geruch, Kp.₃₄ 27—28°, Kp. 106,5—107°, krystallisiert im Kältegemisch in Nadeln, F. —26°, D.⁰ 0,944, D.¹⁷ 0,9265, $n_D^{17} = 1,4467$, oxydiert sich an der Luft rasch zu Tetrolsäure, reduziert ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGSche Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, färbt SCHIFFSches Reagens, bildet eine in W. ll., krystallinische Disulfidverb., wird durch verd. k. Kalilauge rasch unter Entw. von Allylen zers.

Semicarbazon, F. 158°. 2-Butinaloxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$, aus dem Acetal und Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte, farblose Nadeln aus Bzl., F. 108—109°, zers. sich plötzlich etwas oberhalb dieser Temp., sublimiert bei etwa 100°. Das Oxim zers. sich langsam bei gewöhnlicher Temp., rasch bei der Dest. mit W. in

Methylisoxazol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O}$, Kp. 121—122°, welches man auch durch Dest. des Acetals mit einer Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat erhält. — 2-Butinaldehydhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, aus je 1 Mol. Aldehyd und Hydrazinhydrat in der Kälte, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp.₁₅ 63—65°, D.^{18.5} 0,9768, $n_D^{18.5} = 1,530$, mischbar mit W. Reagiert in der Kälte sofort mit einem neuem Mol. Tetrolaldehyd unter B. des 2-Butinalazins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$, gelbe Nadeln, F. 123—124°, kondensiert sich in der Kälte ebenfalls mit Phenylthiosulfocyanat zum Phenylthiosemicarbazon, F. 114—116° unter Zers. Beim Erhitzen des Butinaldehydrazins mit einem ganz kleinen Stückchen KOH entsteht das *5-Methylpyrazol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1490—93. [29/5.*].) DÜSTERBEHN.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XIX. Mitteilung. Aceton und Methylalkohol liefern neben dem bereits beschriebenen Hauptprod. *Isobutylenglykol* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 945; C. 1910. I. 1697) *Isopropylalkohol* und *Äthylenglykol*, Kp. 197°, identifiziert durch sein *Dibenzoat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp. 197°, gemäß dem Schema:



Völlig analog verlief die Einw. von Äthylalkohol auf Aceton. Wie bereits beschrieben (l. c.), entsteht durch Addition *Trimethyläthylenglykol*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, Kp.₁₃ 80—82°; das Aceton wird auf Kosten des A. zu *Isopropylalkohol* reduziert. Der hierbei entstandene Acetaldehyd verschwindet fast vollständig aus dem Reaktionsprod.; zu einem nur geringen Teile wird er wahrscheinlich durch das Aceton zu *Diacetyl* oxydiert, zum größten Teil kondensiert er sich mit dem unverändert gebliebenen A. zum *Dimethyläthylenglykol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₁ 83°, Kp. 180—184°; dieses liefert mit Bromwasser im Sonnenlicht und Behandlung der entstandenen flüchtigen, stechend riechenden Verb. mit Hydroxylamin das *Dioxim* des *Diacetyls*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, F. 240°. Bei Behandlung mit Phenylisocyanat wurden durch systematisches Krystallisieren aus Bzl. zwei isomere *Phenylurethane*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, a) wl., F. 201—202°, und b) leichter l., F. 175°, die das racemische und das inaktive Stereoisomere des 2 as. C enthaltenden Dimethyläthylenglykols darstellen, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCONHC}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{OCONHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, erhalten. Auch mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat wurden 2 *Dibenzoate* der Formel $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ gewonnen, a) monokline (BOËVIS) Krystalle (aus PAe.), F. 77°; a : b : c = 0,417 : 1 : 0,3337; $\beta = 69,6^\circ$; beobachtete Formen {110} {111} {001} {010}, und b) Fl., Kp.₁₆ 217—218°. Ferner wurde bei der Rk. zwischen Aceton und A. noch ein gemischtes *Anhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp. 149° — ob direkt durch Belichtung oder erst

sekundär, ist nicht erwiesen —, erhalten, das vielleicht als ein gemischtes Oxyd der beiden Glykole anzusprechen ist: $C_2H_{12}O_2 + C_4H_{10}O_2 = 2H_2O + C_6H_{18}O_2$. — *Aceton* und *Isopropylalkohol* liefern bei Belichtung in glatter Rk. *Pinakonhydrat*, $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$, F. 47°. — *Methyläthylketon* zeigt ein vom *Aceton* abweichendes Verhalten. — *Benzophenon* geht bei der Belichtung in A. glatt und vollständig in *Benzopinakon* (vgl. Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] 10. I. 92; C. 1901. I. 770) über; bei den Verss. mit *Acetophenon* wäre noch die Natur des dabei entstehenden Körpers, F. 80—90°, aufzuklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1280—89. 20/5. [6/5.] Bologna.) ROTH-Cöthen.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XX. (Vgl. vorst. Referat und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1541; C. 1901. II. 82.) *Aceton* (1 Vol.) und *Äthyläther* (2 Vol.) liefern bei Belichtung *Isopropylalkohol*, ferner ein *Additionsprod. von Aceton und Ä.*, $C_3H_8O + (C_2H_5)_2O$, Kp. 140°, vielleicht ein *Monoäthyläther* des *Trimethyläthylglykols*, $(CH_3)_3C(OH)CH(CH_3)OC_2H_5$ — diese Verb. gibt nämlich beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (1 : 10) im Rohr auf 130° *Methylisopropylketon* — und einen *Rückstand*, $C_{11}H_{22}O_3$ oder $C_{11}H_{24}O_3$, Kp.₂₀ 109—112°, dessen Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Mol.-Gew.-Bestst. in Eg. ergaben die Werte 196,6—201,2. — *Acetophenon* und *Äthyläther* lieferten bei Belichtung ein *Additionsprod.* $C_{12}H_{18}O_2$, wohl der Formel $C_6H_5C(OH)CH_3 \cdot CH(CH_3)OC_2H_5$, und ein nicht näher erforschtes *Kondensationsprod.* — *Benzophenon* und *Ä.* ergaben analog neben *Benzopinakon* ein *Additionsprod.* $C_{17}H_{26}O_2$, vielleicht der Formel $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(CH_3)OC_2H_5$, farblose Prismen, F. 51°, und ein komplizierteres *Kondensationsprodukt* (Mol.-Gew. gef. 363,7, bezw. 372,6; Äthoxygehalt 14,8%). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1554—58. 17/6. [20/5.] Bologna.) ROTH-Cöthen.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XXI. (Vgl. vorst. Referate.) 1. *Benzaldehyd* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1386; C. 1909. I. 1862). Beim Aufarbeiten der *Insolationsprodd.* wurde neben dem Trimeren von MASCARELLI, F. 247—248°, noch ein (vielleicht geometrisches) *Isomeres* desselben, $(C_7H_6O)_3$, kreibeweisse, mikrokristallinische Krusten (aus *Methylalkohol* und *Bzl.*), unl. in W., l. in Aceton, Essigäther, w. A., *Methylalkohol* u. *Bzl.*, erhalten; Mol.-Gew. gef. in Eg. 310,9, bezw. 312,5, ber. 318. — 2. *Zimtaldehyd*, über 1 Jahr in einer Röhre belichtet, ergab eine Harzmasse, aus der ein *Polymeres des Zimtaldehyds*, C_6H_6O , der Zus. zwischen $4C_6H_6O$ u. $5C_6H_6O$, anscheinend ein Gemisch, isoliert wurde. — 3. *Benzophenon* und *Benzaldehyd*. Dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1578; C. 1903. I. 1397) beschriebenen *Kondensationsprod.*, F. 236—237°, kommt nach erneuten Unters. die Formel $C_{27}H_{22}O_3 = 2C_7H_6O + C_6H_5COC_6H_5$ zu, (aus Essigäther) weiße, voluminöse Nadeln, F. 245°, unl. in W., swl. in den gewöhnlichen Solvenzien. — 4. Bei Belichtung von *Benzophenon* und *Dihydrokollidindicarbonsäureäthylester* (HANTZSCHSchem Ester) (5 g) entstand neben *Benzopinakon* das Chlorhydrat des *Kollidindicarbonsäureesters* (2,2 g) [*Pikrat*, $C_{20}H_{22}O_{11}N_4$, gelbe Nadeln, F. 164°; Au-Salz, Öl, und Pt-Salz, $C_{28}H_{40}O_{14}N_2$, $PtCl_6$, orangerote Blättchen (aus absol. A.), F. 181°]. — 5. *Chinaldin* und *Aceton* ergaben bei Belichtung ein *Kondensationsprod.*, $C_{23}H_{22}N_2$, entstanden aus 2 Mol. *Chinaldin* u. 1 Mol. *Aceton*—1 Mol. H_2O , gelbliche Nadeln (aus *Bzl.*), F. 212°, unl. in W. und *PAe.*, l. in den üblichen Solvenzien; zweisäurige Base, deren einsäurige Salze gefärbt, deren zweisäurige Salze farblos sind. Dichlorhydrat, $C_{23}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$, weiße Nadelchen, die, aus absolutem A. umkristallisiert, das Monochlorhydrat, $C_{23}H_{22}N_2 \cdot HCl$, orangerote Würzchen (aus A.), bis 270° erhitzt, langsam sublimierend, ohne F., ergeben. Pt-Salz, $C_{23}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, zweisäuriges Salz, kristallinische, orangerote Fällung.

Au-Salz, $C_{25}H_{29}N_2$, $HAuCl_3$, tabakfarbenes, im Vakuum getrocknetes Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1558—64. 17/6. [22/5.] Bologna.) ROTM-Cöthen.

M. Hanriot und A. Kling, *Einwirkung der Alkalien auf die Chloralosen*. Erhitzt man *p*-Chloralose mit der vierfachen Menge absol. Methylalkohol, welcher zuvor mit trockenem NH_3 -Gas gesättigt worden ist, 4—5 Stdn. im Rohr auf 100° , so entsteht neben NH_4Cl und anderen Prodd. in einer Ausbeute von 20% Dechlor-*p*-chloralose, $C_9H_{12}O_6Cl_2$, farblose Nadeln, F. 156 — 157° , ll. in h. W. und h. A., l. in W. von 18° zu 3,866%, in 95%ig. A. von 18° zu 7,73%, $\alpha_D = -10^\circ 57'$. Tribenzoat, Nadeln aus Ä., F. 192° . Durch sd. verd. HCl wird die Dechlor-*p*-chloralose in Glucose u. Dichloraldehyd, $C_2H_2OCl_2$, zerlegt, durch Erhitzen mit 3 Tln. HNO_3 , D. 1,2, zu dem Säureamid, $C_7H_5O_5Cl_2 \cdot CONH_2$, Blättchen aus A., F. 161 — 162° , swl. in k. W., leichter in A., oxydiert. Behandelt man das Amid mit sd. W., so geht es in das Lacton der korrespondierenden S., Nadeln, F. 129 — 130° , wl. in W., über. Das Lacton löst sich in k. Alkalien unter B. gut definierter Salze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1398—99. [22/5.*]) DÜSTERBEHN.

Edward Charles Cyril Baly, *Die Absorptionsspektren des Chlorbenzols, der Dichlorbenzole und der Chlortoluole*. Die mit verbesserten Hilfsmitteln durchgeführte absorptiometrische Unters. des Chlorbenzols, *o*-, *m*-, *p*-Dichlorbenzols und *o*-, *m*-, *p*-Chlortoluols führt zur Auffindung einiger neuer Absorptionsstreifen, doch werden die früher (Journ. Chem. Soc. London 87. 1355; C. 1905. II. 1241) aus den Absorptionskurven gezogenen Schlüsse hierdurch nicht beeinflusst. Es dürfte wegen der Möglichkeit der Koinzidenz von Spektrallinien grundsätzlich nicht richtig sein, bei solchen Unters. nur mit dem Cd-Funken zu arbeiten; gerade bei den vorliegenden Unters. wurden Funken zwischen Kohleelektroden, die mit Molybdän oder Uran imprägniert waren, mit Erfolg angewendet. (Journ. Chem. Soc. London 99. 856—58. Mai. Liverpool. Univ.) FRANZ.

Julius Obermiller, *Die Phenol-m-sulfosäure und ihre Isolierung, sowie ihr Nichtentstehen aus Phenol und Schwefelsäure*. Der Vf. stellte die S. aus *m*-Sulfanilsäure her u. es gelang ihm, einige zu ihrer Abscheidung geeignete Salze ausfindig zu machen. Weiter fand er einen Weg, um diese S. von den anderen, direkt zu erhaltenden Phenolsulfosäuren zu trennen. Das Resultat der Unters. über die schon von KEKULÉ bezweifelte Angabe SOLOMANOFFS (Ztschr. f. Chemie 1869. 294) war, daß bei verschiedenen, sowohl bei 15 — 20° , wie auch bei 90 — 100° mit höchstens $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 ausgeführten Sulfonierungen von Phenol nicht die geringste B. der *m*-Sulfosäure nachzuweisen war, in allen Fällen dagegen eine recht nennenswerte Menge von 2,4-Disulfosäure, obwohl stets einige Prozente unsulfonierten Phenols noch vorhanden waren. Daraus folgt, daß die Neigung zur B. der Phenol-*m*-sulfosäure eine geringere ist, als diejenige zur B. der Phenol-2,4-disulfosäure. Dies ist bemerkenswert, weil einerseits der Eintritt jedes weiteren Substituenten in den Kern im allgemeinen schwieriger ist u. weil bei der Sulfonierung des Phenols analoger Weitersulfonierung der Benzolsulfosäure z. B. die normal zu erwartende symmetrische Trisulfosäure jedenfalls schwerer entsteht, als die nicht zu erwartende *p*-Disulfosäure.

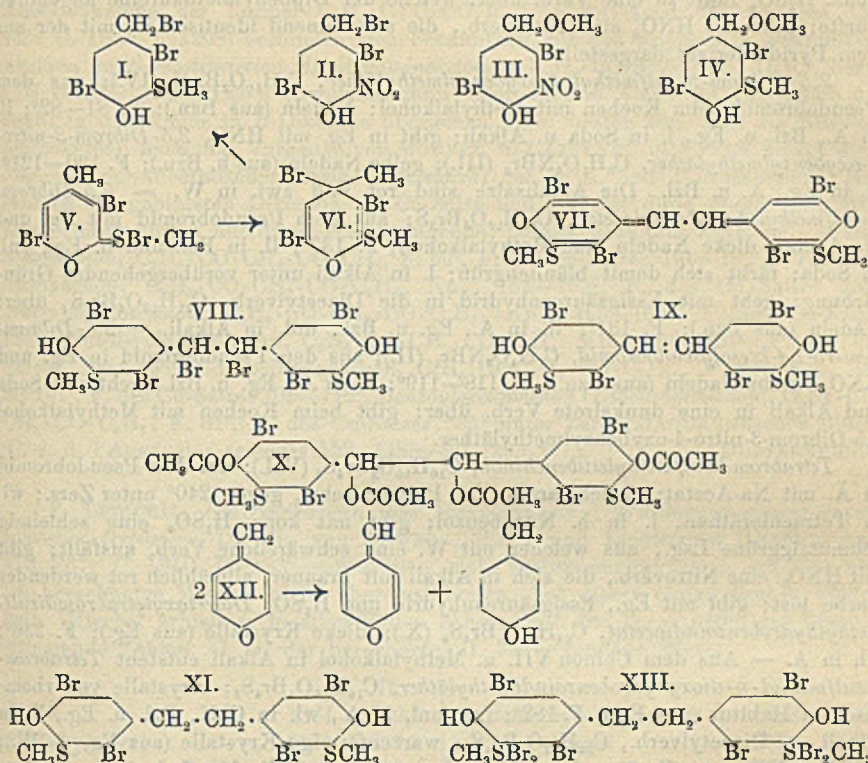
Darst. Aus 40 g *m*-Sulfanilsäure in 600 ccm h. W. u. 28 g H_2SO_4 und 15,9 g $NaNO_2$ von 10%; man kocht auf dem Wasserbad um (hierbei entstehen zwei Nebenprodd.) u. nach Verschwinden der Diazverb. noch mindestens eine Stunde weiter, neutralisiert mit Bleicarbonat gegen Kongo, dampft zur Trockne, führt erst in das Mononatrium- u. dann ins Monomagnesiumsalz, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Mg + 6H_2O$, über (strahlig verwachsene, dünne Blätter; verliert die $6H_2O$ bei 110 — 120° ; Löslichkeits-

zahl 1,190). Weitere Monosalze: Na-Salz; zu Drusen vereinigte Blätter; Löslichkeitszahl 1,300; schm., bei etwa 200° rasch vorgetrocknet, bei 300—310°, ohne sich zu zers. — Zn-Salz; flache, seitlich meist zugespitzte Prismen. — Außer anderen Monosalzen werden einige Disalze beschrieben. — Charakteristisch für die S. ist, daß sie in neutraler Lsg. eine violette Eisenchloridr. gibt, die auf Säurezusatz oder beim Erwärmen verschwindet; Intensität u. Nuance sind wie bei der p-Säure. — Die Abscheidung erfolgt als basisches Bleisalz, das swl. ist, mittels Bleiacetat und $Pb(OH)_2$. — Zur Trennung von den bei der direkten *Einw. von Schwefelsäure auf Phenol* entstehenden Sulfosäuren scheidet man zuerst die Hauptmenge der p-Säure mit $SrCO_3$ als körnig-krystallinisches Sr-Salz ab, isoliert aus der Mutterlauge etwas 2,4-Disulfosäure und die Hauptmenge der o-Säure als SO_3H -Ba-Salze, fällt die Mutterlauge davon mit BaOH als OH-Ba-Salze und erhält aus der Mutterlauge dieses Nd. die m-Sulfosäure als Monomagnesiumsalz wie oben beschrieben. (LIEBIGS Ann. 381. 114—22. 10/5. [18/3.] Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochschule Stuttgart.) BLOCH.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride*. 25. Mitteilung: **Th. Zincke und W. Frohneberg und J. Kempf**, *Über ein schwefelhaltiges Pseudobromid des p-Kresols und dessen Umwandlungen*. Zuerst eingehendere Diskussion der Konstitutionsmöglichkeiten des Pseudobromids aus dem 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfidperbromid (vgl. ZINCKE, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 413; C. 1911. I. 979; Formeln VIII., IX. u. XII. dort). Ganz unzweideutig ergibt sich die Konstitution des reaktionsfähigen Bromids (I. oder dessen Chinonformel) aus seinem Verhalten gegen HNO_3 in Eg. Es spaltet bei dieser Rk. die schwefelhaltige Gruppe ab u. ersetzt diese durch die Nitrogruppe, ohne daß Br austritt. Die entstehende Nitroverb. (II.) zeigt das Verhalten der Pseudobromide, sie tauscht leicht Br gegen OCH_3 aus (III.). Ein weiterer sicherer Beweis liegt in folgendem: Wird das Bromid zunächst in die Methoxyverb. übergeführt und diese mit HNO_3 behandelt, so entsteht die Nitroverb. des Methoxyderivats, die identisch ist mit der auf anderem Wege erhaltenen Verb. III. Die Gruppe OCH_3 kann also nicht in der Schwefelkette stehen, dem Methoxyderivat wird Formel IV. zukommen. Das Hydroxyl spielt jedenfalls eine Rolle bei der B. des Pseudobromids. Der Austritt von HBr wird so erfolgen, daß sich zunächst ein Orthochinonderivat bildet, welches sofort in die Paraverb. übergeht, die sich dann ihrerseits zum Pseudobromid umlagert (vgl. V. und VI. und I.). Wahrscheinlich zeigen alle o-Phenolalkylsulfide ein analoges Verhalten.

In seinen Umwandlungen gleicht das schwefelhaltige Pseudobromid bis auf eine bemerkenswerte Ausnahme anderen Pseudobromiden (das Vorhandensein von SCH_3 bedingt keinen Unterschied, auch nicht in der Färbung). Schüttelt man es mit Ä. und Na-Acetat, so verliert es 1 Mol. HBr und geht in einen tief schwarzen, chinonartigen Körper über, der kein einfaches Methylenchinon ist. Er nimmt allerdings leicht wieder HBr auf unter B. eines Pseudobromids, aber das Bromid ist verschieden von dem ursprünglichen und gehört nicht mehr der p-Kresolreihe an. Vermutlich liegt ein Stilbenchinon (VII.) vor, denn es verhält sich in der Intensität der Farbe, der Schwerlöslichkeit, bei der Reduktion etc. wie die früher (ZINCKE, FRIES, LIEBIGS Ann. 325. 19. 44; C. 1903. I. 460) beschriebenen tetrahalogenierten Stilbenchinone. Dem aus ihr durch Addition von HBr entstehenden Pseudobromid käme dann Formel VIII. zu. Durch W. u. A. wird das Pseudobromid rasch zers. u. das Chinon VII. zurückgebildet. Bei der Reduktion entsteht ein Dioxystilben-derivat (IX.), welches durch Oxydation wieder in das schwarze Chinon übergeführt werden kann. Mit Essigsäureanhydrid und mit Methylalkohol erhielten die Vff.

aus dem Chinon Hydrobenzoinderivate (Tetraacetylverb. X. und Dimethoxyderivat), bisher aber keine Isohydrobenzoinderivate. — Die beschriebene *Umwandlung eines Pseudobromids des p-Kresols in ein Stilbenderivat* steht bisher vereinzelt da. Die Verss. zum Nachweis der auch möglichen B. von Diphenylmethanderivaten hatten negative Resultate.



Bei der B. des Chinons (VII.) entsteht in annähernd gleicher Menge ein Dibenzylderivat (XI.). Für die Entstehung beider Verbb. geben die Vf. folgende wahrscheinlichste Erklärung: Es bildet sich durch Abspaltung von HBr zuerst ein Methylenchinon (XII.), welches sich gegenseitig oxydiert und reduziert. Oder es kondensieren sich 2 Mol. des Pseudobromids unter Austritt von HBr zum Dioxystilbenderivat, welches dann durch das Brom von weiteren 2 Mol. Pseudobromid zum Chinon oxydiert wird, wobei sich das Dibenzylderivat bildet. — Die Dibenzylverb. addiert leicht Br und geht in ein Perbromid (XIII.) über, welches mit Chlf. u. Alkali einen tiefschwarzen Körper liefert, der nur kleine Unterschiede in seinen Eigenschaften gegenüber dem Chinon VII. zeigt und in seiner Zus. mit ihm identisch ist.

Experimenteller Teil. 2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-1,4-kresolpseudobromid (I. oder dessen Chinonformel); aus 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfidperbromid am besten mit Eg. und K-Acetat; ll. in h. Chlf.; gibt trocken mit $\frac{1}{2}$ -n. Alkali ein dunkelgrünes Na-Salz, das durch Zusatz von S. in einen gelben, unl. Körper übergeht; gibt mit Pyridin ein Pyridiniumbromid, das sich beim Erhitzen mit W. zers.; bei der Behandlung mit HNO_3 entsteht eine Nitroverb. vom F. 205°. Das Pseudobromid gibt in äth. Lsg. mit Zn u. konz. HCl 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfid.

— Acetylverb. des Pseudobromids, $C_{10}H_9O_2Br_2S$; würfelförmige Krystalle (aus Methylalkohol); F. 136°; ll. in Eg. u. h. A., unl. in Alkali. — *2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxybenzylalkohol*, $C_8H_9O_2Br_2S$; aus dem Pseudobromid, gel. in Aceton, mit W. nach 10—12 Std.; Blättchen (aus Bzl.); F. 125—126°; ll. in Eg., Methylalkohol, wl. in Bzn.; ll. in Soda u. Alkali; regeneriert mit HBr in Eg. das Pseudobromid; konz. H_2SO_4 führt in eine Verb. über, welche der Diphenylmethanreihe angehören dürfte; gibt mit HNO_3 eine Nitroverb., die anscheinend identisch ist mit der aus dem Pyridinderivat dargestellten.

2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxybenzylmethyläther, $C_9H_{10}O_2Br_2S$ (IV.); aus dem Pseudobromid beim Kochen mit Methylalkohol; Nadeln (aus Bzn.); F. 81—82°; ll. in A., Bzl. u. Eg., l. in Soda u. Alkali; gibt in Eg. mit HNO_3 *2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxybenzylmethyläther*, $C_8H_7O_4NBr_2$ (III.); gelbe Nadeln (aus h. Bzn.); F. 120—121°; ll. in Eg., A. u. Bzl. Die Alkalisalze sind rot und zwl. in W. — *2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxybenzylacetat*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2S$; aus dem Pseudobromid mit Eg. und Na-Acetat; dicke Nadeln (aus Methylalkohol); F. 137°; ll. in Bzl. und h. Eg., unl. in Soda; färbt sich damit bläulichgrün; l. in Alkali unter vorübergehender Grünfärbung; geht mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverb., $C_{12}H_{12}O_4Br_2S$, über; Nadeln (aus Bzn.); F. 131°; ll. in A., Eg. u. Bzl., unl. in Alkali. — *2,5-Dibrom-3-nitro-1,4-kresolpseudobromid*, $C_7H_7O_3NBr_2$ (II.); aus dem Pseudobromid in Eg. und HNO_3 ; gelbe Nadeln (aus Bzn.); F. 118—119°; ll. in A., Eg. u. Bzl.; geht mit Soda und Alkali in eine dunkelrote Verb. über; gibt beim Kochen mit Methylalkohol *2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxybenzylmethyläther*.

Tetrabromdisulfmethylstilbenchinon, $C_{16}H_{10}O_2Br_4S_2$ (VII.); aus dem Pseudobromid in Ä. mit Na-Acetat; tiefschwarzes, unl. Pulver; schm. gegen 240° unter Zers.; wl. in Tetrachloräthan, l. in h. Nitrobenzol; gibt mit konz. H_2SO_4 eine schleimig schmutzigrüne Lsg., aus welcher mit W. eine schwärzliche Verb. ausfällt; gibt mit HNO_3 eine Nitroverb., die sich in Alkali mit brauner, allmählich rot werdender Farbe löst; gibt mit Eg., Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 *Diaceoxytetrabromdisulfmethylhydrobenzoindiacetat*, $C_{24}H_{22}O_8Br_4S_2$ (X.); dicke Krystalle (aus Eg.); F. 236°; wl. in A. — Aus dem Chinon VII. u. Methylalkohol in Alkali entsteht *Tetrabromdisulfmethyl-p-dioxyhydrobenzoindimethyläther*, $C_{18}H_{18}O_4Br_4S_2$; Krystalle von rhombischem Habitus (aus Eg.); F. 182°; fast unl. in A., wl. in Chlf., Bzl. u. Eg., ll. in Alkali. — Diacetylverb., $C_{22}H_{22}O_6Br_4S_2$; warzenförmige Krystalle (aus Eg. + W.); F. 220—222° unter Zers.; wl. in A. u. Ä. — *Tetrabromdisulfmethyl-p-dioxystilben*, $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2$ (IX.); aus dem Chinon VII. mit $SnCl_2$ und Eg.-HCl; unl. Blättchen (aus h. Methylalkohol + Eg.); F. 245°; l. in h. Nitrobenzol u. in Tetrachloräthan und in Alkali; wird durch HNO_3 in das Chinon VII. zurückverwandelt; daneben entsteht eine Nitroverb., gelbe Nadeln vom F. 168°. — Diacetylverb., $C_{20}H_{16}O_4Br_4S_2$; Nadelchen (aus Essigsäureanhydrid); schm. über 280°; fast unl. in Aceton, A. und Eg. — *Tetrabromdisulfmethyl-p-dioxydibenzylpseudodibromid* (Tetrabromdisulfmethyl-dioxystilbendibromid), $C_{16}H_{12}O_2Br_4S_2$ (VIII.); aus dem Stilbenchinon VII. in Chlf. mit HBr; Nadeln (aus Eg. + HBr); schm. bei 205° unter Zers.; l. in Tetrachloräthan. — *Tetrabromdisulfmethyl-p-dioxydibenzyl*, $C_{16}H_{14}O_2Br_4S_2$ (XI.); entsteht neben dem schwarzen Stilbenchinon VII. und wird von diesem durch sd. Eg. getrennt; Blättchen und Nadeln (aus sd. Eg.); F. 202°; swl. in Bzl., Chlf. und Aceton, l. in Tetrachloräthan; l. in Alkali ohne Zers. — Diacetylverb., $C_{20}H_{16}O_4Br_4S_2$; Tafeln oder Nadeln (aus Eg. oder Bzl.); F. 219°; l. in Aceton. — Die Verb. IX. gibt mit Eg. u. HNO_3 eine Verb. $C_{14}H_8O_6N_2Br_4$, gelbe Kryställchen (aus Tetrachloräthan); schm. über 260° unter Zers.; swl. in Eg.; die Alkalisalze sind dunkelrot und wl. in W. — *Perbromid der Dibenzylverb.*, $C_{16}H_{14}O_2Br_8S_2$ (XIII.); entsteht aus der Dibenzylverb. XI. in Tetrachloräthan mit Br; dunkel orangerote Nadeln (aus Tetrachloräthan + Br); zers. sich gegen 150° unter Entw. von Br und HBr; wird beim

Kochen in Eg. in die Verb. XI. zurückverwandelt. — Über das mit Chlf. u. Alkali entstehende schwarze Chinon vgl. den theoretischen Teil. (LIEBIGS Ann. 381. 28 bis 51. 10/5. [11/3.] Chem. Inst. Univ. Marburg.) BLOCH.

Emile André, *Über eine neue Methode zur Darstellung der β -Diketone*. Die Acetylenketone der Formel $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot R$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 525; C. 1911. I. 1208) verbinden sich bekanntlich mit den primären u. sekundären Aminen zu β -substituierten Äthylenaminoketonen, $C_6H_5 \cdot C(NRR') : CH \cdot CO \cdot R''$, bezw. $C_6H_5 \cdot C(NHR') : CH \cdot CO \cdot R''$, welche unter dem Einfluß von verd. SS. unter Abspaltung des Amins in β -Diketone übergehen. Am besten löst man die Äthylenaminoketone nach dem Vorgange von MOUREU u. LAZENEC in Ä. und bringt diese Lsg. mit der theoretischen Menge Oxalsäure, gel. in Ä. und A., zusammen. Man isoliert die gebildeten Diketone als Cu-Salze und zersetzt diese durch verd. HCl. Dargestellt wurden auf diese Weise folgende, bereits bekannte Diketone. *Acetylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 60°, F. des Cu-Salzes 191—192°, *Propionylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp.₁₆ 154—155°, F. des Cu-Salzes 152°, *Butyrylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, Kp.₁₄ 165—166°, F. des Cu-Salzes 132°, *Isovalerylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_9$, Kp.₁₅ 166—167°, F. des Cu-Salzes 105—106°, *Caproylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_{11}$, F. 20°, Kp.₂₀ 189 bis 191°, F. des Cu-Salzes 109—110°, *Benzoylacetophenon (Dibenzoylmethan)*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, F. 81°, F. des Cu-Salzes 325° unter Zers. (MAQUENNEScher Block). (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1488—90. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

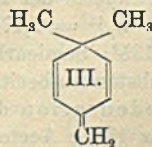
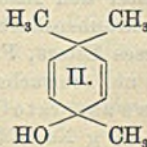
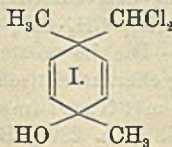
P. Lemoult, *Untersuchungen über Styrolerivate; Berichtigung einiger experimenteller Irrtümer*. Da die von AUWERS, ROTH und EISENLOHR (LIEBIGS Ann. 373. 267; C. 1910. II. 133) gefundenen mol. Verbrennungswärmen mit den vom Vf. berechneten Werten nicht übereinstimmten, hat dieser einige Bestst. wiederholt. Hierbei erhielt er in allen Fällen höhere, mit den berechneten gut übereinstimmende Zahlen. I. ist der berechnete, II. der gefundene Wert:

	I.	II.		I.	II.
Styrol	1064	1059,1	α, β -Methylphenylstyrol	1843	1939
α -Methylstyrol	1121	1217,3	Diphenylstyrol	2508	2510,5
α, β -Dimethylstyrol	1378	1373,4	Di-p-methoxystilben	2022	2018

(C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1402—4. [22/5.*])

DÜSTERBEHN.

K. Auwers und K. Müller, *Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen. Über einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} der Semibenzolreihe*. Alle bisher beschriebenen Semibenzolderivate sind chlorhaltig. Jetzt ist es den Vf. gelungen, 1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4 (I.) zu 1,1,4-Trimethylcyclohexadien-2,5-ol-4 (II.) zu reduzieren und aus diesem das erste halogenfreie Semibenzol, das 1,1-Dimethyl-4-methencyclohexadien-2,5 (III.) zu gewinnen. Der Alkohol (II.) zeigt eine über-



raschend große Beständigkeit bei höherer Temp., ist aber äußerst empfindlich gegen SS. (die Vf. weisen darauf hin, daß verschiedene Präparate eines und desselben tertiären Alkohols häufig verschiedene Beständigkeit zeigen, u. daß die Beständigkeit

dieser Alkohole von Einflüssen abhängig ist, die man noch nicht genau kennt). Der KW-stoff (III.) besitzt eine wesentlich geringere D. als seine aromatischen Isomeren u. zeigt hohe Exaltationen des spezifischen Brechungs- u. Zerstreungsvermögens. In dem Molekül des KW-stoffs ist eine „gekreuzte“ Konjugation vorhanden, d. h. es ist in eine Konjugation eine „störende“ Seitenkette eingetreten, durch die jedoch eine neue Konjugation hervorgerufen wird. Es heben sich also beide Einflüsse: die Störung und die Vermehrung der Konjugationen in ihrer optischen Wrkg. ungefähr auf. Beim Erhitzen des KW-stoffs ist keine stürmische Umlagerung in Benzolderivate bemerkbar, sondern es entstehen allmählich Kondensationsprodd. Beim Destillieren im Vakuum im Wasserstoffstrom entstehen dagegen aromatische Prodd., und zwar Pseudocumol.

Experimentelles. *1,1,4-Trimethylcyclohexadien-2,5-ol-4*, $C_9H_{14}O$ (II.). Aus *1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4* durch Reduktion mit Natrium u. feuchtem Ä. Farblose Nadeln. F. $43-44^\circ$; ll. in allen organischen Lösungsmitteln, zll. in W. Kp.₁₈ $66-69,5^\circ$, Kp. $169-170^\circ$. — *1,1-Dimethyl-4-methencyclohexadien-2,5*, C_9H_{12} (III.). Aus vorstehender Verb. beim Schütteln mit 10% ig. H_2SO_4 und Eis. Farbloses, leicht bewegliches Öl von süßlichem Geruch. Kp.₃₃ ca. 50° . Verändert sich rasch an der Luft. D.²⁰ $0,8392$, $n_D^{20} = 1,5063$, $E_{\Sigma\alpha} + 1,86$, $E_{\Sigma D} + 1,95$, $E_{\Sigma\gamma-\alpha} + 58\%$.

Pseudocumol, D.^{14,4} $0,8805$, $n_D^{13,0} = 1,50780$, E_{Σ} für $\alpha + 0,37$; für D $+0,40$, $E_{\Sigma\gamma-\alpha} + 18\%$. — *Mesitylen*, D.^{14,4} $0,8697$, $n_D^{14,2} = 1,50228$, E_{Σ} für $\alpha + 0,47$; für D $+0,50$, $E_{\Sigma\gamma-\alpha} + 18\%$. — *p-Methyläthylbenzol*, D.^{15,8} $0,8664$, $n_D^{15,2} = 1,49750$, E_{Σ} für $\alpha + 0,33$; für D $+0,34$, $E_{\Sigma\gamma-\alpha} + 16\%$. — *1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4* (I.), Kp.₁₄ $126-127^\circ$. Bei der Dest. findet keine Umlagerung der Isomeren statt. Liefert mit eiskalter Schwefelsäure *1,3-Dimethylbenzaldehyd-4*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1595–1608. 17/6. [2/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Justin Dupont und L. Labaune, *Neue Derivate des Geraniols und Linalools*. (Vgl. Wiss. u. industr. Ber. von ROURE-BERTRAND fils [3] 1. 38; C. 1910. II. 734). Vff. haben die *Chlor- und Bromwasserstoffester des Geraniols und Linalools mit den Na-Verbb. des Malon- und Acetessigesters kondensiert* und dabei festgestellt, daß die Kondensationsprodd. der beiden Terpenalkohole miteinander identisch waren. Zur Darst. der Kondensationsprodd. wurden die rohen Halogenwasserstoffester benutzt. — 1. Kondensation des Bromwasserstoffesters mit Natriummalonester. Aus 150 g Malonester, 22 g Na, 250 g absol. A. und 230 g Bromwasserstoffester erhielten Vff. bei einer 10° nicht übersteigenden Temp. neben Geranioläthyläther 145 g Ester, $C_{10}H_{17}\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, Kp.₅ $158-159^\circ$, der durch alkoh. Kalilauge zur korrespondierenden S. $C_{10}H_{17}\cdot CH(COOH)_2$ verseift wurde. Letztere S. ging bei der Dest. im Vakuum unter Verlust von CO_2 in die Säure $C_{10}H_{17}\cdot CH_2\cdot COOH$, Kp.₅ $145-146^\circ$, über; Äthylester, $C_{14}H_{24}O_2$, Kp.₅ $127-128^\circ$, beständig gegen k. konz. H_2SO_4 . Bei der Reduktion mittels Na und A. nach BOUVEAULT und BLANC lieferte der letztere Ester den Alkohol $C_{10}H_{17}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$, Kp.₅ 119° , D.¹⁸ $0,8956$, $n_D^{18} = 1,4755$; Brenztraubensäureester, $C_{10}H_{17}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, Kp.₈ 135° ; Semicarbazon dieses Esters, F. 103° . — Die im vorstehenden erwähnten Substanzen besitzen einen nur schwachen, wenig charakteristischen Geruch.

2. Kondensation des Bromwasserstoffesters mit Natriumacetessigester. Aus 130 g Acetessigester, 20 g Na, 250 g absol. A. u. 230 g Bromwasserstoffester erhielten Vff. bei $0-10^\circ$ neben 80 g Geranioläther 130 g des Produktes $C_{10}H_{17}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot COOC_2H_5$, Kp.₈ 145° , welches bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge das Keton, $C_{10}H_{17}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, farblose, ziemlich stark, aber nur wenig charakteristisch riechende Fl., Kp.₆ 125° , Semicarbazon, F. 86° , lieferte, dessen

Konstitution noch sichergestellt werden muß. Bei der Oxydation des Ketons zunächst mit KMnO_4 , weiterhin mit CrO_3 nach TIEMANN und SEMMLER entstand als Hauptprod. *Lävulinsäure*, so daß dem Keton sehr wahrscheinlich die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zukommen dürfte. (Wiss. u. industr. Berichte v. ROURE-BERTRAND fils [3] 3. 3—11. April. Grasse.) DÜSTERB.

Roure-Bertrand fils, Charakteristik der algerischen Rautenöle. Im Anschluß an eine ausführliche, von F. JADIN unternommene, botanische Unters. verschiedener Rautenarten (Wiss. u. industr. Ber. von ROURE-BERTRAND fils [3] 3. 11—21) berichteten Vf. kurz über die charakteristischen Merkmale der äth. Öle aus den beiden folgenden, in Algier angebauten Rutavarietäten. — *Äth. Öl aus Ruta montana.* Das Öl, welches gewöhnlich *essence figeable* genannt wird, besteht zu 90% aus *Methylmonylketon*; es wird bei $+10^\circ$ völlig fest, löst sich in $2\frac{1}{4}$ und mehr Vol. 70%ig. A. und dreht schwach nach rechts (gefunden $+0^\circ 42'$ im 100 mm-Rohr), D.¹⁵ 0,8307. — *Äth. Öl aus Ruta bracteosa.* Das Öl ist bei -1° noch fl., wird bei -5° butterartig, ist aber bei -15° noch nicht fest. D.¹⁵ 0,8410, $\alpha = -4^\circ 12'$, l. in 2 und mehr Vol. 70%ig. A., die Lsg. nimmt aber auf weiteren Alkoholzusatz eine schwach blaue Fluorescenz an und beginnt Paraffine abzuscheiden. Der Ketongehalt beträgt ca. 90%. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 3. 22—23. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

Roure-Bertrand fils, Summarische Untersuchung einiger ätherischer Öle. *Äth. Öl aus Inula viscosa*, leichtbewegliche, hellbraune Fl. von sehr kräftigem, gleichzeitig an Ysop u. Eucalyptus erinnerndem Geruch, D.¹⁵ 0,9436, Drehungsvermögen $-24^\circ 0'$, l. in 1 u. mehr Vol. 80%ig. A. unter Abscheidung von Paraffinen, trübe l. in 10 Vol. 70%ig. A. Der Hauptbestandteil des Öles dürfte Cineol sein. — *Äth. Öle aus Syrien.* *Origanumöl*, strohgelbe Fl., die bei längerem Stehen einen durchscheinenden Campher absetzt, D.¹⁵ 0,9309, Drehungsvermögen $+1^\circ 6'$, l. in $1\frac{1}{5}$ u. mehr Vol. 80%ig. A. — *Lorbeeröl*, D.¹⁵ 0,9161, Drehungsvermögen $-14^\circ 20'$, l. in 1 und mehr Vol. 80%ig. A., stammt wahrscheinlich von *Laurus nobilis* L. — *Salbeiöl*, D.¹⁵ 0,9843, Drehungsvermögen $-6^\circ 8'$, l. in 1 und mehr Vol. 80%ig. A., in 1,5 und mehr Vol. 70%ig. A., Geruch ziemlich fein. — *Farbloses Thymianöl*, D.¹⁵ 0,9120, Drehungsvermögen $-0^\circ 56'$, l. in $1\frac{1}{4}$ und mehr Vol. 80%ig. A., enthält 43% Thymol u. Carvacrol. — *Neroliöl*, D.¹⁵ 0,8758, Drehungsvermögen $+1^\circ 6'$, l. in 1 Vol. 80%ig. A., bei weiterem Alkoholzusatz tritt Fluorescenz u. Abscheidung von Paraffinen ein, VZ. 51,5, Ester, ber. als Linalylacetat 18%. — *Petit-grainöl*, D.¹⁵ 0,8857, Drehungsvermögen $-3^\circ 24'$, l. in $1\frac{1}{4}$ und mehr Vol. 70%ig. A., VZ. 77,4, Ester, ber. als Linalylacetat 27,1%. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 3. 23—26. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

James Lavaux, Einwirkung von Methylenchlorid auf p,p-Ditolylmethan. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 345; C. 1908. I. 1395.) Vf. hat CH_2Cl_2 auf reines p,p-Ditolylmethan in Ggw. von AlCl_3 einwirken lassen, um auf diese Weise zu einem einheitlichen Dimethylantracen-2,7 zu gelangen u. so die Konstitution des Dimethylantracens B (l. c.) sicher zu stellen. Zur Darst. des p,p-Ditolylmethans verfuhr Vf. nach dem Vorgange von J. WEILER, indem er Toluol in Ggw. von H_2SO_4 in Eg.-Lsg. mit Trioxymethylen kondensierte. Das so gewonnene rohe Ditolylmethan löste Vf. in A., trug in die Lsg. einen großen Überschuß von fester CO_2 ein, saugte den auskrystallisierten KW-stoff ab und krystallisierte ihn zweibis dreimal aus A. unter gelindem Kühlen um. Das reine Prod. schmilzt bei 28° . Die Kondensation des reinen p,p-Ditolylmethans mit CH_2Cl_2 in Ggw. von AlCl_3 lieferte nicht reines Dimethylantracen-2,7, sondern ein Gemisch dieses KW-stoffes

base entsprechenden Keton, dem *Michlerschen Keton*, war Halochromie zu erwarten. Die Isolierung gefärbter Halogenwasserstoffsalze ist bisher noch nicht geglückt, doch konnte Vf. als Typ solcher halochromer Salze eine blutrote Zinnchloriddoppelverb. darstellen. Auch die weitergehende Farbvertiefung des Auramins bei Berührung mit überschüssiger S. bestätigt die Iminformel.

Experimentelles. Die *Auraminbase* (I.) kann aus dem reinen Chlorhydrat durch Schütteln mit NaOH und Bzl. völlig farblos erhalten werden. Sie verändert sich am Licht nicht. Gibt in wss. Suspension nach dem Erhitzen oder in wss.-alkoh. Lsg. mit Phenolphthalein Orangerotfärbung, vereinigt sich also mit W. teilweise zu einem Imoniumhydroxyd. Gibt in äth. Lsg. gelbe Ndd. mit Überchlorsäure, Mercurichlorid und Zinnchlorid. Auraminchlorhydrat gibt in wss. Lsg. in der Kälte keine Fällung mit AgNO_3 . Die Base färbt sich beim Überleiten von trockenem HCl sofort lebhaft orange, zerfließt aber dann zu einer farblosen, sirupartigen M. Auch in indifferenten Lösungsmitteln wird mit überschüssiger Salzsäure ein dunkel-orangefarbiges Salz erhalten, das 2 Mol. HCl enthält. Die Messung der Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrats bei Ggw. von Alkali ergab das oben besprochene Resultat.

Acetylauramin, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ (analog IV.). Aus Auramin und Essigsäureanhydrid in Bzl. bei gewöhnlicher Temperatur. Hellgelbe Nadeln. F. 221° ; ll. in allen organischen Lösungsmitteln aus PAe. Färbt sich am Licht oberflächlich orange-gelb, mit Säuredämpfen, selbst mit CO_2 , bläulich. Ist als Indicator brauchbar. — Hydrochlorid (V.), $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Grünglänzende Nadeln aus absol. A.; l. in W. mit violettstichig blauer, in dickerer Schicht roter Farbe. Absorptionsspektrum: Die wss. Lsg. scheidet schon beim Stehen MICHLERS Keton ab. Liefert mit äth. Salzsäure in Bzl.-Ä.-Lsg. bei 0° ein orangefarbiges, zweisäuriges Salz, das aber beim Trocknen wieder HCl abspaltet und violett wird. — Mercurichloridverb. Tiefgefärbte Krystalle aus Bzl. — *Jodmethylat* des Acetylauramins, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{J}$ (VI.). Schwarzgrüne, leicht zers. Substanz. Sehr hygroskopisch. Grünblau l. in W. und A. — *Benzoylauramin* (analog IV.). — Chlorhydrat (analog V.). Dunkelviolett, sehr hygroskopisches Pulver. — *Benzolsulfonauramin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (analog IV.). Aus Auraminbase u. Benzolsulfochlorid in Bzl. Gelbe Prismen aus A. oder Essigester. F. 182° ; wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. Rotbraun l. in Eg. Liefert sehr unbeständige Farbsalze. — *4-Nitrophenylauramin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ (VII.). Aus Auraminbase und p-Nitranilin bei 160° . Dunkelgelbe Krystalle aus Amylalkohol oder Essigester. F. 226° ; ll. in Chloroform, swl. in k. Alkohol. Blutrot löslich in Phenol und Eisessig. — Hydrochlorid. Blutroter Niederschlag in Ä. + Bzl. — *2,4-Dinitrophenylauramin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_5$ (VIII.). Aus Auraminbase und 2,4-Dinitrochlorbenzol in Bzl. Rote Krystalle oder ziegelrotes Pulver aus Amylalkohol. F. 198° ; zll. in Bzl., swl. in A. mit orangeroter Farbe, l. in Phenol und Eg. mit tief dunkelroter Farbe. — Hydrochlorid. Dunkelrote Flocken in Bzl. + Ä. — *2,4,6-Trinitrophenylauramin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6$ (IX.). Aus Auraminbase und Pikrylchlorid in Bzl. Rote Nadeln aus A. F. 211° . Schwarze Prismen mit $\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 aus Bzl.; zll. in Ä., wl. in A. — Hydrochlorid, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}$. Dunkelrotbraune Flocken. — *Tetramethyldiaminobenzophenon* (*Michlers Keton*) gibt mit Phenol u. mit Eg. intensiv gelbe Lsgg. — Zinnchloridverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, SnCl_4 . Scharlachroter, flockiger Nd. in Bzl. + Gasolin. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. (LIEBIGS Ann. 381. 234—64. 24/5. [25/2.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

H. Wieland und A. Roseu, *Über die Festigkeit der Stickstoffbindung in den Ketazinen*. Nach der Analogie der Struktur der Ketazine mit dem Stickoxyd hätte man annehmen können, daß hier die Dissoziation am Stickstoff besonders leicht erfolge. In Wirklichkeit sind aber die Ketazine sehr beständige Verb. Die Vf.

haben einige Vertreter der Gruppe geprüft, aber trotz des verschiedenen Charakters der Substituenten am Kohlenstoff machte sich keine Änderung in der Bindungsfestigkeit der Stickstoffatome aneinander geltend.

Das schon bekannte *Benzophenonketazin*, $(C_6H_5)_2C=N-N=C(C_6H_5)_2$, bildet im Gegensatz zum Benzalazin farblose Prismen, ist aber in Lsg. gelb und zwar in Bzl. etwa doppelt so intensiv gefärbt als im A. Es zeigt Halochromie. — Hydrochlorid. Lebhaft zitronengelb. Bromadditionsprodukt. Feurig orangefarbig. —

Fluorenonhydrazon, $C_{13}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C=N \cdot NH_2$. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 149°, ll. in Ä., wl. in k. A. Das Hydrochlorid ist tiefer gefärbt als die Base. Liefert bei der Oxydation mit Jod oder Chinon *Fluorenonketazin*, $C_{26}H_{16}N_2$. Dunkelrote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz aus Xylol, F. 259°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; unverändert destillierbar; zeigt Halochromie. Liefert bei der Reduktion 9-Aminofluoren. — *Hydrazon von Michlers Keton*, $C_{17}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot]_2C:N \cdot NH_2$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 150°. Wird an der Luft dunkler. Orangerot l. in Eg. *Benzalverb.* des Hydrazons. $C_{24}H_{30}N_4$. Hellorange-gelbe Nadeln aus A., F. 141°, unl. in verd. Eg., l. mit orangeroter Farbe in verd. Mineralsäuren. — *Ketazin von Michlers Keton*, $C_{34}H_{40}N_6 = [(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot]_2C=N-N=C[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Aus dem vorstehenden Hydrazon durch Oxydation mit Quecksilberoxyd und Jod in Xylol. Braunrote Prismen aus Xylol, F. 253°. Lichtrot l. in verd. SS., feurigrot in Eg., fast farblos in konz. H_2SO_4 . (LIEBIGS Ann. 381. 229—33. 24/5. [21/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

H. Staudinger, *Über Ketene. XIX. Über Bildung und Darstellung des Diphenylketens.* (18. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 543; C. 1911. I. 977.) Während WEDEKIND (LIEBIGS Ann. 323. 246; 378. 261; C. 1902. II. 786; 1911. I. 662) bei der Einw. von starken, tertiären Basen auf Säurechloride statt der einfachen Ketene immer nur Polymere derselben erhielt, ist es dem Vf. in einem Falle bei Verwendung eines Säurechlorids, dessen entsprechendes Keten beständig ist, gelungen, nach obigem Verf. dieses in freiem Zustande zu gewinnen. Setzt man *Diphenylacetylchlorid*, $(C_6H_5)_2CH \cdot COCl$, das man zweckmäßig aus der entsprechenden S. und Thionylechlorid darstellt, mit Tripropylamin in absol. Ä. in einer Wasserstoffatmosphäre um, so geht das Chlorid fast quantitativ in *Diphenylketen*, $(C_6H_5)_2C:CO$, über, das durch Überführung in Diphenylacetanilid bestimmt wird. Bei der Verwendung von Chinolin oder Chinaldin an Stelle von Tripropylamin gelingt mit 1 Mol. der Basen die HCl-Abspaltung sehr unvollkommen (vgl. dazu STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1148; C. 1907. I. 1259).

Nach BISTRZYCKI und LANDTWING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4720; C. 1910. I. 422) läßt sich in einigen Fällen HCl aus Säurechloriden durch einfaches Erhitzen abspalten. Freie monomolekulare Ketene sind hierbei nicht erhalten worden. Destilliert man nun Diphenylacetylchlorid im CO_2 -Strom unter gewöhnlichem Druck, so erhält man neben HCl und Tetraphenyläthylen das *Diphenylketen*. Der Reaktionsverlauf ist indes wenig glatt, da sich einerseits eine vollkommene Trennung der Salzsäure von dem Keten nicht durchführen läßt und andererseits bei tiefer Temp. eine Rückbildung des Chlorids aus dem Keten und HCl erfolgt. — Die Spaltung des Chlorids läßt sich im Vakuum nicht durchführen, da es bei 178° unter 15 mm Druck fast unzers. destilliert. — Am vorteilhaftesten wird das *Diphenylketen* nach der SCHROETERSchen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2345; C. 1909. II. 352) dargestellt, indem man die Bzl.-Lsg. des Azibenzils, die man bei der Oxydation des Hydrazibenzils erhält, nach dem Trocknen kocht, ohne das Azibenzil selbst zu isolieren, und das erhaltene Keten in das Diphenylacetanilid überführt. Zur Gewinnung des reinen Ketens läßt man die rohe Azibenzillsg. in einen auf 100°

erhitzten Claisenkolben im CO_2 -Strom langsam einlaufen und zers. so das Azibenzil unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungsmittels. Aus dem Rückstand wird das Keten durch Dest. im Vakuum isoliert. Hierbei verbleibt als undestillierbarer Rückstand ein *Anlagerungsprod. aus 1 Mol. Diphenylketen an 1 Mol. Azibenzil*, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$, das sich aus Eg. in gelben Krystallen vom F. 201° ausscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1619—23. 17/6. [22/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Technischen Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und K. Glar, *Über Ketene. XX. Versuche zur Darstellung von Chinoketenen*. Die Vff. teilen eine Reihe von Verss. mit, die die Darst. von Chinoketenen von den Formen $\text{OC}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CO}$ etc. bezweckten. Verbb. dieser Zus. konnten jedoch bisher nicht gewonnen werden. — I. Versuche zur Darstellung von Dioxochinodimethan. Terephthalsäurechlorid kann weder in Ä. noch in Essigester mit Zn oder Ag zur Rk. gebracht werden. — *Terephthalsäurebromid*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COBr})_2$. Aus Terephthalsäure, PBr_3 und POBr_3 bei 120° . Nadeln aus PAe., F. 85° . Beim Kochen der äth. Lsg. des Bromids mit Zinkspänen tritt keine Ketenbildung ein. Als Reaktionsprodd. werden Terephthalsäure und ihr Diäthylester erhalten.

II. Versuche zur Darstellung von Diphenyloxochinodimethan. *p-Methyltriphenylcarbinol*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, wird zweckmäßig aus *p*-Tolylphenylketon u. Phenylmagnesiumbromid dargestellt. — *Triphenylcarbinol-p-carbonsäure* (BISTRZYCKI, GYR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 657; C. 1904. I. 951.) Beim Kochen des Carbinols (50 g) mit 100 ccm konz. HNO_3 und 400 ccm W. F. 203 bis 205° nach dem Umkrystallisieren aus Eg. — *Triphenylchlormethan-p-carbonsäurechlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$. Aus der S. u. Thionylchlorid. Krystalle aus PAe., F. $80-81^\circ$; ist gegen k. W. sehr beständig; liefert bei längerem Kochen mit W. die Oxysäure zurück. — *Triphenylcarbinolcarbonsäureamid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$. Aus dem oben beschriebenen Chlorid mittels Anilin in Ä. F. 182° aus Eg. — *Triphenylmethan-p-carbonsäure*. Beim Kochen einer Eg.-Lsg. von Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure mit J u. P. F. 165° , aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol. — *Triphenylmethan-p-carbonsäurechlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OCl}$. Beim Kochen der S. mit Thionylchlorid. Krystalle aus PAe., F. $89-90^\circ$; ist gegen k. W. ziemlich beständig; geht beim Kochen mit W. in die entsprechende S. über. Bei der Einw. von Tripropylamin in Ä. + PAe. tritt keine Ketenbildung ein. — *Triphenylmethancarbonsäureamid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ON}$. Aus dem Chlorid und Anilin in Ä. Krystalle aus Eg., F. 196° . — Schüttelt man eine Lsg. von Triphenylchlormethancarbonsäurechlorid in absol. Ä. mit Hg in einer CO_2 -Atmosphäre, so erhält man eine rotviolette Lsg. von *Triphenylmethylcarbonsäurechlorid*, die sich an der Luft oder auf Zusatz von Br unter B. eines Peroxyds entfärbt, auf Zusatz von W. oder Anilin ihre Farbe nicht ändert. Die gleichen Rkk. treten ein, wenn man das Triphenylchlormethancarbonsäurechlorid längere Zeit mit Zn in Ä. oder Bzl. kocht. Eine Ketenbildung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. — *Triphenylmethylcarbonsäurechloridperoxyd*, $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{Cl}_2$. Beim Einleiten von Luft in die mit Hg geschüttelte äth. Lsg. des Chlorids. Weiße Schuppen aus Dichloräthylen + PAe., F. 168° unter Rotfärbung; meist unl. — *Triphenylcarbinolcarbonsäureester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2$. Aus dem Ag-Salz der S. und CH_3J . Krystalle aus Methylalkohol, F. 119° . — Führt man diesen Ester mittels PCl_5 in den Triphenylchlormethancarbonsäureester über und schüttelt die äth. Lsg. dieser Chlorverb. mit Hg in CO_2 -Atmosphäre, so erhält man eine violette Lsg. des *Triphenylmethylcarbonsäureesters*, die gegen W. und Anilin beständig ist und beim Einleiten von Luft unter B. eines Peroxyds (F. $171,5^\circ$ unter Zers.) entfärbt wird.

III. Versuche zur Darstellung von $\text{OC}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CO}$. *Benzophenon-p,p'-dicarbonsäure*, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Wird zweckmäßig dargestellt, in-

dem man Di-p-tolyketon mit verd. HNO_3 erhitzt u. die entstandene rohe p-Toluyl-p-benzoesäure mit KMnO_4 in alkal. Lsg. oxydiert. — *Diphenyldichlormethan-p,p'-dicarbonsäurechlorid*, $\text{COCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$. Aus dem von LIMPRICHT beschriebenen Benzophenondicarbonsäurechlorid mittels 1 Mol. PCl_5 bei 140° oder aus der freien S. mittels 3 Mol. PCl_5 bei 140° . Krystalle aus PAe., F. 78° , ist gegen Feuchtigkeit sehr beständig. Bei der Einw. von Zn oder Ag auf die Lsg. des Chlorids in Ä. oder Essigester tritt keine Ketenbildung ein. — *Benzophenondicarbonsäureanilid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Benzophenondicarbonsäurechlorid und Anilin in Ä. F. 302° (aus Eg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1623—33. 17/6. [22/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und E. Ott, *Über Ketene*. XXI. *Versuche zur Darstellung von Allenketenen*. Als „Allenketene“ können Ketene von der Zus. $\text{R}_2\text{C}:\text{C}:\text{CO}$, $\text{CO}:\text{C}:\text{CO}$ bezeichnet werden. In diese Klasse gehört das Kohlensuboxyd von DIELS (DIELS, WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 689; C. 1906. I. 1005). Allenketene sollten allgemein aus α -halogensubstituierten, α,β -ungesättigten Säurehalogeniden durch Halogenentziehung entstehen. Diese Reaktion hat sich aber weder bei dem α -Bromzimtsäurechlorid, bezw. -bromid noch bei dem α -Brom- β,β -dimethylacrylsäurechlorid verwirklichen lassen. — *α -Bromzimtsäurechlorid*. Aus α -Bromzimtsäure und Thionylchlorid. Kp.₁₆ 152 — 156° . — *α -Bromzimtsäurebromid*. Aus α -Bromzimtsäure und PBr_3 in sd. Bzl. Kp.₂₃ 170° . — Das Chlorid u. das Bromid geben mit Zinkwolle in sd. Essigester in einer CO_2 -Atmosphäre halogenhaltige Prodd. Der aus dem Chlorid gewonnene Körper ist stark chlorhaltig und schm. bei 206° .

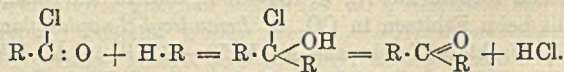
Die Darst. des α -Brom- β,β -dimethylacrylsäurechlorids erfolgt von dem Bromisovaleriansäureester ausgehend über den Dimethylacrylsäureester, die diesem Ester entsprechende S., die α,β -Dibromisovaleriansäure und die α -Brom- β,β -dimethylacrylsäure nach bereits bekannten Methoden, die teilweise zweckmäßig abgeändert werden. — *Dimethylacrylsäureester*. Aus Bromisovaleriansäureester und Chinolin (statt Diäthylanilin) bei 140 — 144° . Kp. 153 — 154° . — *α -Brom- β,β -dimethylacrylsäure*. Aus α,β -Dibromisovaleriansäure mittels h. Na-Äthylatlg. (statt verd. wss. KOH) in fast quantitativer Ausbeute. — *Chlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}:\text{COCl}$. Aus der zuletzt aufgeführten S. und Thionylchlorid. Kp. 178° ; Kp.₁₆ 73° . — *Anilid*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}:\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. F. 90° aus PAe. — Bei der Einw. von Zn auf das in Essigester gelöste Chlorid tritt keine Ketenbildung ein. — *Dimethylacrylsäureanilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$. Aus Dimethylacrylsäurechlorid und Anilin. F. 126 — 127° (aus PAe.). — *Dimethylacrylsäurechlorid*. Aus der S. mittels Thionylchlorid. Kp. 145 — 150° . — *Benzalmalonsäurechlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$. Man bringt 2 Mol. PCl_5 mit 1 Mol. Benzalmalonsäure in sd. PAe. zur Rk. und entfernt das Phosphoroxchlorid mittels Eiswasser. Nadeln aus PAe., F. 37° . — Bei der Einw. von Pyridin auf das Chlorid in PAe. entsteht eine Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ (vielleicht ein Anlagerungsprod. aus einem Mol. Chlorid und 2 Mol. Pyridin). Schwach gelbes Pulver, schm. bei 95 — 100° unter Zers., verschmiert an der Luft. — Aus dem Chlorid konnte weder nach der EINHORNschen Methode noch durch die Einw. von Ag_2O in Ä. oder Bzl. das Benzalmalonsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_4\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{O}$, gewonnen werden, das zur Darst. des Phenylallylketens dienen sollte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1633—37. 17/6. [22/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und O. Kupfer, *Über Ketene*. XXII. *Versuche zur Darstellung von Phenylmethoxyketen*. Das in der Überschrift genannte Keten, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CH}_3):\text{CO}$, sollte durch die Einw. von Zn auf das Phenylmethoxybromacetylchlorid gewonnen werden. Die Darst. dieses Chlorids aus dem Phenylmethoxyacetylchlorid

und damit die des Ketons ließ sich indes nicht verwirklichen. Auch bei der Einw. von Tripropylamin auf das Phenylmethoxyacetylchlorid tritt keine Ketenbildung ein. — *Phenylmethoxyessigester*. Aus Phenylchloracetylchlorid in absol. Ä. mittels alkoh. Na-Alkoholat. Kp.₁₅ 141—142°. — *Phenylmethoxyessigsäure*, C₆H₅·CH(O·CH₃)·COCl. Aus der Phenylmethoxyessigsäure, die man durch Verseifen des Esters erhält, mittels Thionylchlorid. Kp. 80—81° bei $\frac{1}{10}$ mm Druck. Zers. sich oberhalb 120° unter B. von Benzaldehyd und CH₃Cl. Brom wirkt in der Kälte nicht ein, bei 100° findet heftige Zers. unter B. von Benzaldehyd statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1638—40. 17/6. [22/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

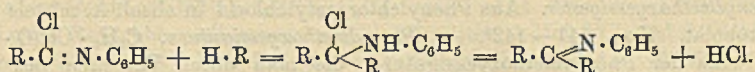
H. Staudinger, K. Clar und E. Czako, *Über Ketene*. XXIII. *Über die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms gegen Metalle*. (Vgl. die 4 vorhergehenden Reff.) Von den Verbb.: *Methyljodid, Dijodmethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrìchlorid, Diphenylchlormethan, Benzophenonchlorid, Triphenylchlormethan* reagieren nur Benzotrìchlorid, Benzophenonchlorid und Triphenylchlormethan leicht mit Zn in äth. Lsg., und zwar das Triphenylchlormethan leichter als das Benzotrìchlorid. Phenyl- und Chlorsubstitution begünstigt also die Abspaltbarkeit des Cl im Gegensatz zu H-Substitution; der Einfluß der Phenylgruppe ist stärker als der des Cl. Als Reaktionsprodd. entstehen aus *Triphenylchlormethan* Lsgg. des *Triphenylmethyls*, beim *Diphenyldichlormethan* je nach der Reaktionsdauer *Tetraphenyldichloräthan* oder *Tetraphenyläthylen*, beim *Benzotrìchlorid* das *Stilbendichlorid*. — Beim Vergleich des Diphenyldichlormethans mit dem gegen Zn sehr reaktionsfähigen *Dimethoxydiphenyldichlormethan*, CH₃·O·C₆H₄·CCl₂·C₆H₄·O·CH₃, u. dem reaktionslosen *Diphenyldichlormethandiacarbonyläureester*, CH₃·O·CO·C₆H₄·CCl₂·C₆H₄·CO₂·CH₃, ergibt sich, daß bei Substitution in dem Phenylkern die auxochrome Gruppe die Reaktionsfähigkeit der CCl₂-Gruppe gegen Zn steigert, die antiauxochrome Gruppe sie schwächt. Die gleiche Abstufung zeigen die drei Verbb. auch in ihrem Verhalten gegen andere Reagenzien.

Das typische Chloratom der Säurechloride tritt nur sehr schwer mit Metallen in Rk. So werden Oxalylechlorid, Terephthalsäurechlorid, Benzoylchlorid, Phenyl-, Diphenyl- u. Triphenylacetylchlorid durch Zn in absol.-äth. Lsg. nicht angegriffen. Das Cl-Atom an der Carbonylgruppe ist sehr fest gebunden. Dies ist dadurch zu erklären, daß es an einem ungesättigten C-Atom als Substituent vorhanden ist. Die Reaktionsfähigkeit, die das Cl-Atom der Säurechloride bei anderen Rkk. zeigt, ist nicht durch seine lockere Bindung, sondern durch die Nachbarschaft der ungesättigten Carbonylgruppe zu erklären, die W., A. u. Amine leicht addieren kann. Die Umsetzungen der Säurechloride verlaufen nach folgendem Schema:



Die Unfähigkeit der Säurechloride, mit Mg unter B. von GRIGNARDSchen Verbb. in Rk. zu treten, ist gleichfalls auf die feste Bindung des Cl-Atoms an das Carbonyl zurückzuführen. — Die Fähigkeit der Imidchloride, mit Mg zu reagieren, beschränkt sich auf den einen von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2217; C. 1908. II. 322) mitgeteilten Fall des Benzanilidimidchlorids. Isobuttersäureanilidimidchlorid, Diphenylacetanilidimidchlorid u. Triphenylacetanilidimidchlorid treten mit Mg in Essigester nicht in Rk. Das Halogen ist auch an der C:N-Gruppe sehr fest gebunden. Mit anderen Metallen, wie Zn, reagieren die Imidchloride in äth. Lsg. gleichfalls nicht. Gegen W., A. und Amine sind sie reaktionsfähiger als die entsprechenden Säurechloride. Dies ist durch größere Additionsfähigkeit der

C : N-Doppelbindung zu erklären. Die Umsetzung der Imidchloride mit W. etc. ist zu formulieren:



Dimethoxydiphenyldichlormethan. (Wird später ausführlich beschrieben.) Aus Dimethoxybenzophenon u. Oxalylechlorid, F. 101—102°. Gibt in Ä. mit HgCl_2 und ZnCl_2 rote Ndd., die durch W. unter Rückbildung des Ketons zers. werden. Geht bei der Einw. von Zn oder Hg auf seine äth. Lsg. in *Tetramethoxytetraphenyläthylen* über. — *Diphenyldichlormethandicarbonsäuremethylester.* Aus Benzophenondicarbonsäuredimethylester u. PCl_5 bei 150°. Nadeln aus PAe., F. 73°; wird durch k. W. nicht zers.; läßt sich aus Methylalkohol unverändert umkrystallisieren; wird durch Zn in sd. Ä. nicht verändert. — *Isobuttersäureanilidimidchlorid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Isobuttersäureanilid u. PCl_5 bei Wasserbadtemp. Fl., Kp_{11} 102 bis 104°. Scheidet bei jahrelangem Stehen einen bei 155—160° schm. Körper aus. — *Diphenylacetanilidimidchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus PCl_5 u. Diphenylacetanilid, das man aus Diphenylacetylchlorid und Anilin erhält. Krystalle aus Lg., F. 90°. Geht an der Luft unter HCl-Entw. allmählich in Diphenylacetanilid über. — *Triphenylacetanilidimidchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Triphenylacetanilid und PCl_5 . Krystalle aus Lg., F. 132°; verwandelt sich beim Stehen in das Anilid zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1640—47. 17/6. [22/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Henry Rondel Le Sueur, Darstellung sekundärer Amine aus Carbonsäuren.
Teil II. *Darstellung der Heptadecyl- und Pentadecylderivate des α - und β -Naphthylamins.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 97. 2433; C. 1911. I. 391.) *α -2-Naphthylaminostearinsäure*, $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$, aus 1 Mol. α -Bromstearinsäure u. $3\frac{1}{2}$ Mol. β -Naphthylamin bei $9\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 100°, Krystallwarzen aus A., F. 151—152°, wl. in sd. A., unl. in k. A., Ä., Chlf., Bzl., zerfällt oberhalb 190° in CO_2 u. *Heptadecyl- β -naphthylamin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N} = \text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, farblose Tafeln aus A., F. 59—61°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A., unl. in W., HCl; $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N} \cdot \text{HCl}$, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 170—171°, unl. in A., Ä., PAe., ll. in sd. Chlf., wird durch w. W. zers. — *Heptadecyl- β -naphthylbenzolsulfonamid*, $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, aus Heptadecyl- β -naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 100°, Nadeln aus A., F. 51—52°, ll. in Ä., Chlf., PAe., w. A. — *α -2-Naphthylaminopalmitinsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus α -Brompalmitinsäure und β -Naphthylamin bei 100° in 29 Stdn., Warzen von kleinen Nadeln aus A., F. 154—155°, unl. in Ä., PAe., Chlf., Bzl., wl. in sd. A., zerfällt beim Erhitzen in CO_2 u. *Pentadecyl- β -naphthylamin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N} = \text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, farblose Tafeln aus A., F. 53—54°, ll. in Ä., PAe., Bzl., wl. in sd. A., unl. in W., HCl; $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N} \cdot \text{HCl}$, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 176—177°, unl. in A., Ä., PAe., ll. in h. Chlf.; wird durch w. W. zers.; *Benzolsulfoderivat*, $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, Nadeln aus A., F. 50,5—51,5°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. A.

α -1-Naphthylaminostearinsäure, $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus α -Bromstearinsäure und α -Naphthylamin bei 100° in 12 Stdn., linsenförmige Tafeln aus Lg., F. 69—70°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in k. PAe., zerfällt beim Erhitzen in CO_2 u. *Heptadecyl- α -naphthylamin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N} = \text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, Krystallwarzen aus A., F. 53—55°, ll. in Ä., PAe., Chlf., wl. in sd. A., unl. in W., HCl; $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N} \cdot \text{HCl}$, Tafeln aus PAe., F. 96—97°, unl. in Ä., PAe., ll. in Chlf., wird durch W. zers.; *Benzolsulfoderivat*, $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{NS} = \text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, Warzen aus

Chlf., F. 66—68°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. A. — α -1-Naphthylaminopalmitin-säure, $C_{26}H_{39}O_2N = C_{14}H_{25} \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$, aus α -Brompalmitinsäure und α -Naphthylamin, Nadeln aus PAe., F. 72—73°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. PAe., zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und *Pentadecyl- α -naphthylamin*, $C_{25}H_{39}N = C_{15}H_{31} \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, Nadeln aus A., F. 47—48°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A.; $C_{25}H_{39}N \cdot HCl$, Nadeln aus PAe., F. 92—94°, ll. in Chlf., wl. in Ä., PAe., wird durch W. zers.; *Benzolsulfoderivat*, $C_{31}H_{35}O_2NS$, Nadeln aus A., F. 68—69°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. A. (Journ. Chem. Soc. London 99. 827—33. Mai. St. Thomas Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

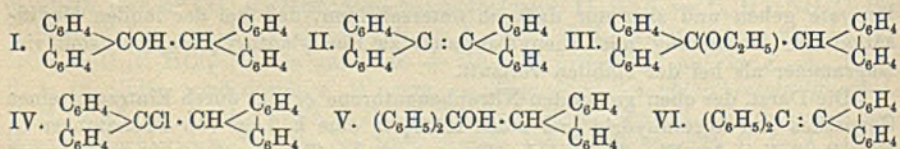
Julius Schmidt und Eugen Heinle, Über Nitro- und Aminophenanthrene. Studien in der Phenanthrenreihe. XXXI. (30. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 740; C. 1911. I. 1216.) Die von SCHMIDT u. STROBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2508; C. 1903. II. 505) ausgeführte Nitrierung des Phenanthrens mittels HNO_3 und Acetanhydrid läßt sich so leiten, daß die früher in überwiegender Menge erhaltenen harzigen Prodd. in geringerem Maße auftreten. Unter den bei dieser Rk. gewonnenen festen Nitrophenanthrenen bildet das 9-Nitrophenanthren das Hauptprod. Neben diesem finden sich in geringeren Mengen das 3-Nitro-, 4-Nitro- und 2-Nitrophenanthren. Die Trennung der isomeren Nitrophenanthrene wird durch eine sehr mühsame fraktionierte Krystallisation aus A. erreicht. — Die Konstitution des 2- u. 4-Nitrophenanthrens wird durch die Oxydation zu den entsprechenden, bereits früher beschriebenen Nitrophenanthrenchinonen bewiesen. — Unter den Nitrierungsprodd. haben die Vff. in geringer Menge 2-Nitrofluoren (F. 150°) nachgewiesen, dessen B. auf den Fluorengehalt des Phenanthrens zurückzuführen ist. Mit den Nitrofluoren (F. des von den Vff. erhaltenen Rohprod.: ca. 126°) ist höchstwahrscheinlich das von G. A. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1153) beschriebene β -Nitrophenanthren von F. 126—127° identisch. — Die Nitrophenanthrene bilden das Ausgangsmaterial für Unterss. über Aminophenanthrene. Von diesen existiert das 9-Aminophenanthren in zwei Formen, einer hochschm. *stabilen* und einer niedrigschm. *labilen*, welche bei chemischen Umsetzungen die gleichen Derivate geben und sich nur dadurch unterscheiden, daß bei der labilen Modifikation die Umsetzung mit Phenylisocyanat zu Phenylanthrylphenylharnstoff viel langsamer als bei der stabilen verläuft.

Die Darst. der oben genannten Nitrophenanthrene erfolgt durch Eintragen eines Gemisches von Acetanhydrid und konz. HNO_3 in eine h. Lsg. von Phenanthren in Eg. Bezüglich der Einzelheiten der Darst. und der Trennung der Isomeren muß auf das Original verwiesen werden. Als Hauptprod. wird das 9-Nitrophenanthren (F. 116—117°) in sehr reinem Zustand erhalten; das 2- u. das 4-Nitrophenanthren entstehen in ungefähre der gleichen Menge (ca. 20% des Rohprod.) und können nur in annähernd reinem Zustand isoliert werden. 3-Nitrophenanthren (F. 170—171°) wird nur in sehr geringer Menge, aber in sehr reinem Zustand erhalten. — 2-Nitrophenanthren, $C_{14}H_9O_2N$. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 99°; sll. in A., Eg., Bzl. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in h. Eg. das 2-Nitrophenanthrenchinon. — 4-Nitrophenanthren, $C_{14}H_9O_2N$. Gelbe Nadeln aus A., F. 80—82°; leichter l. als die 2-Nitroverb. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. das 4-Nitrophenanthrenchinon. Wahrscheinlich ist mit dem 4-Nitrophenanthren das bei 73—75° schm. α -Nitrophenanthren von G. A. SCHMIDT identisch.

Bei der Reduktion des 9-Nitrophenanthrens mittels Zinkstaub und NH_3 in methyalkoh. Lsg. erhält man ein Gemisch von α - u. β -9-Aminophenanthren, die man durch fraktionierte Krystallisation aus A. trennt. — α -Verb. $C_{14}H_{11}N$, F. 137 bis 138°; in A. weniger l. als die β -Verb. — β -Verb. $C_{14}H_{11}N$, F. 104°. — Symm. 9-Phenanthrylphenylharnstoff, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der α - oder β -Modi-

fikation des 9-Aminophenanthrens in Ä. mittels Phenylisocyanat. F. 290° (Zers.). — Beide Modifikationen des 9-Aminophenanthrens geben dasselbe Acetylderivat, das aus Acetanhydrid in Krystallen von F. 184° erhalten wird und bei der Verseifung die hochschm. Modifikation liefert. — Für die Darst. größerer Mengen des 9-Aminophenanthrens reduziert man zweckmäßig das 9-Nitrophenanthren mittels Sn u. konz. HCl. — *9-Aminophenanthren*. *Pikrolonat*, $C_{14}H_{11}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Grüne Flocken, F. 230—231°. — *Perchlorat*, $C_{14}H_{11}N \cdot HClO_4$. Graue Schuppen, F. 185°. — *4-Aminophenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot NH_2$. Aus 4-Nitrophenanthren in Eg. mittels $SnCl_2$ und konz. HCl. Schwach grau gefärbte Drusen aus Lg., sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., swl. in Lg.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine grüne Lsg., die beim Erwärmen schwarz, beim Verdünnen mit W. wieder farblos wird. — *Pikrat*, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$. Grüne Nadeln, F. 216° (Zers.). — *Pikrolonat*, $C_{14}H_{11}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Grüne Nadeln, schm. bei 195° unter Gelbfärbung, zers. sich bei ca. 232°. — *Benzoylverb.*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 224°. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle aus A., F. 190°. — *Symm. 4-Phenylanthrylphenylharnstoff*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus A., schm. bei 219—220°, wird dann wieder fest und schm. zum zweiten Mal bei 279—280°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1488—1503. 17/6. [20/5.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

V. Grignard und Ch. Courtot, *Über das Magnesiumderivat des Fluorens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 272; C. 1911. I. 885.) Das Fluoren bildet mit C_6H_5MgBr in Xylollsg. bei 135° die Mg-Verb. $\langle C_6H_4 \rangle_2 CHMgBr$, zl. in der Hitze, wl. in der Kälte. Diese Verb. liefert bei der Einw. von CO_2 die *9-Fluorencarbonsäure*, F. 220—222° (nicht korr.), bei der Einw. von Fluoren in das *tertiäre Fluorenylfluorenol* (I.), schwach rosafarbene Krystalle aus Ä. + PAe., F. 195—196° (nicht korr.). Das Fluorenylfluorenol wird durch wss. HCl in sd. Eg.-Lsg. in *Bisdiphenylenäthen* (II.), rote Nadeln aus Eg. oder A., F. 189—190° (nicht korr.), durch HCl in alkoh. Lsg. in den *Äther* (III.), gelbliche Nadeln aus A., F. 168—169° (Hg-Bad), 174° (Capillare, nicht korr.), durch HCl-Gas in k. Eg.-Lsg. in das *Chlorid* (IV.), schwach gelbliche Krystalle aus Bzl., F. 157—158° (nicht korr.), verwandelt. Beim



Umkristallisieren aus A. geht das letztere Chlorid in den obigen Äther (III.) über. — Benzophenon reagiert auf die Mg-Verb. des Fluorens unter B. von *Fluorenyldiphenylcarbinol* (V.), farblose Nadeln aus Bzl., F. 216—217° (nicht korr.), neben beträchtlichen Mengen des korrespondierenden KW-stoffs. Wird das Carbinol (V.) in alkoh. Lsg. mit HCl behandelt, so entsteht nicht der Äther, sondern das *Diphenyldiphenylenäthen* (VI.), farblose Krystalle, F. 225°, gibt stark gelb gefärbte Lsgg.

Das *tertiäre α-Indenylfluorenol* ätherifiziert sich in gleicher Weise wie das Fluorenylfluorenol; der Methyläther schm. bei 115—116°. Unter den gleichen Bedingungen — Einw. von HCl in alkoh. Lsg. — spaltet das α-Indenyldiphenylcarbinol wie das Fluorenyldiphenylcarbinol ebenfalls W. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1493—95. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

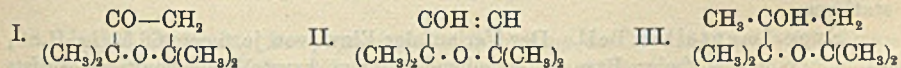
K. Kautzsch, *Über das Chlorophyll*. Kurze Zusammenstellung der im Laufe des letzten Jahres, ungefähr bis Herbst 1910, hauptsächlich von L. MARCHLEWSKI und besonders von R. WILLSTÄTTER und Schülern erschienenen Unterss. auf dem

Gebiete der Chemie des Chlorophylls. (Naturw. Rundsch. 26. 249—52. 18/5. 261 bis 264. 25/5.) BUSCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. IX. Über das Phylloporphyrin*; von L. Marchlewski und J. Robel. (VIII. vgl. MALARSKI, MARCHLEWSKI, Biochem. Ztschr. 23. 48; C. 1910. II. 1227.) Die Vf. haben die Methode von MARCHLEWSKI u. PIASECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 847; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 127; C. 1908. I. 1462. 1784) einem näheren Studium unterworfen und gefunden, daß, obwohl in optischer Beziehung das erhaltene Prod. als rein zu bezeichnen ist, es doch eine geringe Menge einer verunreinigenden bräunlichen Substanz enthält. Sie geben nun eine Methode zur Darst. von Phylloporphyrin, sowie die Extinktionskoeffizienten in äth. Lsg. an. Die gesättigte äth. Lsg. enthält 0,26 g im Liter. Das Spektrum zeigt insgesamt 10 Bänder, davon 2 im Ultraviolett. Die drei neuen Bänder finden sich auch beim *Mesoporphyrin* wieder. Ferner wurden die Absorptionen des Phylloporphyrins in überschüssiger 10%ig. HCl in verschiedenen Konzentrationen, sowie die Absorptionen in Eg. untersucht.

Schließlich wird gegen WILLSTÄTTER und FRITSCH (LIEBIGS Ann. 371. 33; C. 1910. I. 829) Stellung genommen. Von den von diesen beschriebenen Porphyrinen hat nur das Pyrroporphyrin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Phylloporphyrin von SCHUNCK und MARCHLEWSKI. Beide Substanzen unterscheiden sich in bezug auf ihre Basizität u. besonders in bezug auf die spektralen Eigenschaften. Diese Verschiedenheit ist wahrscheinlich auf die ungleiche Reinheit der beiden zurückzuführen. — Der Vorwurf der Unreinheit trifft eher das Pyrroporphyrin, dem vielleicht ein schwächer basisches Prod. beigemischt war. Das Porphyrin β ist eine neue Substanz. WILLSTÄTTER und FRITSCH befürworten nun auch die von SCHUNCK und MARCHLEWSKI erwogene Formel $C_{32}H_{36}O_2N_4$ für Phylloporphyrin. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 255—67. April; Biochem. Ztschr. 32. 204—21. 8/5. [27/3.] Med.-chem. Lab. Univ. Krakau.) BLOCH.

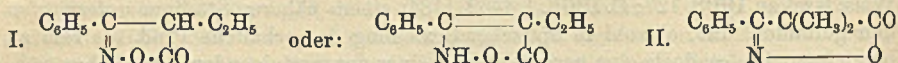
Georges Dupont, *Katalytische Isomerisierung des Acetylenpinakons. Synthese des Tetramethylketo hydrofurans*. Trägt man 100 g Acetylenpinakon allmählich in eine Lsg. von 20 g Mercurisulfat in 500 ccm W. ein, erhitzt die Fl. 1 Stde. auf dem Wasserbade und unterwirft sie dann der Wasserdampfdest., so erhält man an Stelle des erwarteten Dioxyketons dessen inneres Oxyd, das *Tetramethylketo hydrofuran* (I.), farblose, sehr bewegliche, campherartig riechende Fl., F. — 20,5°, Kp. 149°, D.¹⁵ 0,9251, $n_D^{18} = 1,4198$, Mol.-Refr. 38,826, ber. 38,700, etwas l. in W.



1. Derivate der Ketoform. Semicarbazon, Nadeln, F. 190°. Oxim, Blättchen, F. 128°. Phenylhydrazon, F. 134°. — Bei der Einw. von CH_3MgJ entsteht der Alkohol III., weiße Krystalle, F. 77°, Geruch campherartig, identisch mit dem von BOUVEAULT u. LOCQUIN durch Dehydratation des korrespondierenden Triols erhaltenen Prod., bei der Einwirkung des Dibrommagnesiumacetylen das *Glykol* $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$, weiße Krystalle, F. 97—98°.

2. Derivate der Enolform (II.). H_2SO_4 bildet das neutrale Sulfat, $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O})_2\text{SO}_4$, sehr zerfließliches Salz, F. 67—70°, wird durch W. u. Alkalien zers. Die konz. Lsgg. der Halogenwasserstoffsäure lösen das Tetramethylketo hydrofuran unter Wärmeentw. Mit trockenem KOH bildet das Tetramethylketo hydrofuran bei 120° die K-Verb. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{K}$, welche mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ unter B. des Äthers $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, Fl., Kp. 157—159°, D.¹⁸ 0,8878, $n_D = 1,4237$, Mol.-Refr. 48,823, ber. 49,001, reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1486—88. [29/5.]) DÜSTERBEHN.

A. Haller und Ed. Bauer, *Oxime und Phenylalkylisoxazolone*, erhalten mit den Äthyl-, Methyl- und Dimethylbenzoylessigestern. Das von A. HANTZSCH und A. MIOLATI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1691; C. 93. II. 442) aus Äthylbenzoylessigester und Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von alkoh. Kalilauge erhaltene, angebliche Äthylbenzoylessigsäureoxim ist, wie eine Nachprüfung durch die Vff. ergeben hat, in Wirklichkeit das Phenyläthylisoxazolone, $C_{11}H_{11}O_2N$ (I), F. 91°. Das gleiche Verhalten zeigen die übrigen Homologen des Benzoylessigesters. — Phenyl-



methylisoxazolone, $C_{10}H_9O_2N$, Nadeln aus Ä., F. 123—124°, l. in k. Natronlauge und Sodalsg. — *Phenyläthylisoxazolone*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (II.), Krystalle aus Ä., F. 70—71°, unl. in k. Sodalsg., teilweise l. in h. Sodalsg. und h. Natronlauge. — Erhitzt man dagegen die Äthyl- und Dimethylbenzoylessigester nach CRISMER in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von $ZnCl_2$, so erhält man die entsprechenden Oxime. Oxim des Benzoyläthylisoxazolons, $C_6H_5 \cdot C : (NOH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 80—81°, liefert beim Verseifen quantitativ das Äthylphenylisoxazolone. — Oxim des Benzoyldimethylisoxazolons, $C_6H_5 \cdot C : (NOH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 135—136°, liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Phenyläthylisoxazolone. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1446—50. [29/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Michael Pfannl, *Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) durch Schwefelsäure*. Die Isomerisierung des Chinidins ist durch Anlagerung u. Wiederabspaltung von HJ nicht durchführbar; die jodwasserstoffsäuren Salze des Chinidins sind in HJ so wl., daß zur Darst. des Additionsprod. Menge und Temp. der HJ sehr erhöht werden müssen und infolgedessen gleichzeitig der größte Teil des Chinidins auch entmethoxyliert wird. Dagegen geht Chinidin mit ziemlich konz. H_2SO_4 in eine isomere Verb. über, die wahrscheinlich mit dem *Isochinidin* von HESSE identisch ist. Chinidin wird viel schwieriger isomerisiert und sulfuriert als Cinchonin; bei Konz., Temp. und Zeiten, bei denen das Cinchonin so gut wie vollständig in die Isobasen übergeht, bleibt ein beträchtlicher Teil des Chinidins unverändert und wird ein bedeutend geringerer Anteil sulfuriert. Ferner entsteht im Gegensatz zum Cinchonin nur eine einzige Isobase. — Unterwirft man Isochinidin einer weiteren Einw. von H_2SO_4 , so läßt sich weder weitere Umlagerung, noch Rückumlagerung zum Ausgangsmaterial, also kein Gleichgewicht konstatieren.

Experimenteller Teil. Der Verlauf der Einw. von je 6 cem 66,5%ig. H_2SO_4 auf die einem g freier Base entsprechende Menge krystallwasserhaltigen Sulfats wurde zunächst durch Beobachtung der Drehungsabnahme verfolgt. Aus 100 g Base ließen sich nach 2-stünd. Erhitzen mit 66,5%ig. H_2SO_4 auf 100° isolieren: 16,5 Tle. als Sulfosäure, 54 g als Isoconchinin, 26 g unverändertes Conchinin. — *Isoconchinin (Isochinidin)*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, lange, weiße, seideglänzende Nadeln (aus h., ammoniakal. W.), krystallwasserhaltig, oder Nadeldrusen (aus Benzin); F. 142° (korr.); schwer krystallisierbar. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HJ$, vierkantige Prismen (aus W. oder stark verd. A.), l. in 259 Tln. W. von 30°. Die Löslichkeit von Conchininhydrojodid beträgt bei derselben Temp. 1:1197. — Isoconchininsulfat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, vierkantige Prismen, sll.; $\alpha_D = -35,5^\circ$. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, Krystalle, $\alpha_D = +10,2^\circ$. — Bitartrat, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_4H_8O_6 + 2H_2O$, Löslichkeit 1:170. — Die spez. Drehung des Isoconchinins beträgt $\alpha_D = -9^\circ$, die des Conchinins $\alpha_D = +233,6^\circ$. (Monatshefte f. Chemie 32. 241—57. 8/5. [19/1.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

Fritz Paneth, *Über die Umlagerung des Chinidins (Conchinins) und Cinchonidins durch Schwefelsäure*. Erhitzt man Chinidin 9 Stdn. mit 25-n. H_2SO_4 , so finden sich im Reaktionsprod. unverändertes Chinidin, Sulfosäuren und Isoconchinin in demselben Verhältnis wie nach 2-stünd. Erhitzen (vgl. vorstehendes Ref.); dagegen läßt sich nach der Einw. von 96%ig. = 36-n. H_2SO_4 sowohl bei Zimmertemp. wie in der Hitze neben großen Mengen Sulfosäuren (bis 86%) nur unverändertes Conchinin, aber weder Isoconchinin noch ein anderes Isomeres feststellen. Während demnach 25-n. H_2SO_4 auf Conchinin zugleich umlagernd und sulfurierend wirkt, wirkt konz. nur sulfurierend. — *Cinchonidin* lagert sich unter den von PFANNL für die Umlagerung des Conchinins gewählten Bedingungen quantitativ in eine neue Base, *Isocinchonidin*, um.

Experimenteller Teil. I. Chinidin. 25-n. H_2SO_4 wirkt in der Kälte auf Conchinin fast gar nicht ein. Nach 9-stünd. Einw. bei 100° waren aus 100 Tln. entstanden: 23 Tle. Sulfosäure, 39 Tle. Isoconchinin, 19 Tle. unverändertes Conchinin, 19 Tle. nicht krystallisiert. — Konz. H_2SO_4 ergab nach 46-stünd. Stehen bei Zimmertemp. 15 Tle. unverändertes Conchinin, 80 Tle. Sulfosäuren, 5 Tle. nicht krystallisiert; nach 10 Min. langem Erhitzen auf 75° : 10 Tle. unverändertes Conchinin, 86 Tle. Sulfosäure, 4 Tle. nicht krystallisiert.

II. Cinchonidin. 25-n. H_2SO_4 wirkt bei Zimmertemp. auch bei 17-stünd. Stehen nicht auf *Cinchonidin* ein. Bei 2-stünd. Erhitzen des Tetrasulfats mit 25-n. H_2SO_4 auf 100° entsteht neben 6,5—11,5% Sulfosäuren ausschließlich *Isocinchonidin*, $C_{19}H_{29}ON_2$; farblose, rhombische Plättchen mit abgestumpften Ecken (aus A.), F. $253,5^\circ$ (korr.); ll. in A. und Chlf., wl. in Ä. $[\alpha] = -128^\circ$, bezw. -129° (in 2 Vol. Chlf. + 1 Vol. 97%ig. A.). — Sulfat und Tartrat sind ll. in Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot HJ$, nadelförmige, farblose Prismen (aus h. W.), F. 225° (bei raschem Erhitzen etwas höher) unter plötzlicher starker Zers. $[\alpha] = -58^\circ$ (in Chloroformgemisch). (Monatshefte f. Chemie 32. 257—74. 8/5. [19/1.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

Physiologische Chemie.

E. Decrock, *Über die kieselsäurehaltige Steinschicht der Samenschale der Ravenala*. Die Samenschale der Ravenala (*R. madagascariensis*, *R. guianensis*) enthält 10% SiO_2 , und zwar findet sich letzteres in der inneren Steinschicht der Samenschale. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1406—7. [22/5.*]) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Die physiologische Bedeutung des Mangans und Aluminiums in der pflanzlichen Zelle*. Vf. hat den Einfluß des Al und Mn auf die Entw. von Weizen, Gerste, Roggen, Mais, Buchweizen, Hafer, Erbsen etc. in Nährsgg., Kübeln und im freien Lande studiert und in den beiden ersteren Fällen folgendes festgestellt. 0,1648 g und selbst schon 0,1099 g Mn oder 0,0713 g und selbst schon 0,0542 g Al in Form von Chlorid, Sulfat oder Nitrat pro 1000 ccm Nährsgg., d. i. 3°_{00} , bezw. 2°_{00} des At.-Gew. in Grammen, wirken auf die genannten Pflanzen schädlich und hemmen mehr oder weniger stark deren Entw. Andererseits ruft 1°_{00} des At.-Gew. an Al oder Mn in Grammen pro 1 Nährsgg. eine merkliche Steigerung des Wachstums hervor, während ein gleichzeitiger Zusatz von Mn und Al in der genannten Menge eine Abnahme der Entw. der Pflanzen bewirkt. Den günstigsten Einfluß ruft ein Zusatz von je $0,5^\circ_{00}$ der At.-Gew. von Al und Mn hervor. — Von allen pflanzlichen Organen enthalten die Blätter am meisten Mn und Al. — Der Hopfen ist besonders Mn- u. Al-bedürftig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1340—42. [15/5.*]) DÜSTERBEHN.

A. Lohmann, *Über einige Bestandteile der Nebennieren, Schilddrüsen und Hoden*. Vf. faßt in dieser Abhandlung zunächst die Ergebnisse seiner Unterss. des Nebennierenextraktes zusammen und berichtet ferner über weitere Unterss. — Bei Verss. mit *Cholinchlorid* (aus Schilddrüse oder aus Nebenniere teils nach dem Verf. des Vf. dargestellten, teils nach MODRAKOWSKI gereinigtem Cholin, ferner mit synthetischem Cholin) konnte im allgemeinen meist eine Blutdrucksenkung nachgewiesen werden. In einigen Fällen, nach vorausgegangener mehrfacher Injektion auch Steigerung des Blutdruckes. — Außer dem Adrenalin und dem Cholin sind in dem Nebennierenextrakt noch andere zum Teil stark wirksame Stoffe enthalten. — Aus der Mutterlauge des Goldsalzes des Cholins konnte *Neuringold*, $C_5H_{12}NClAuCl_3$, isoliert werden. Zur Gewinnung anderer Verbb. wurde der Extrakt aus ca. 400 kg Nebennieren verarbeitet. Nach der Reinigung mit Bleiessig, Barythydrat u. Tannin wurde das Ganze durch Kochen eingeengt; es schieden sich dabei Krystalle von Leucin und Tyrosin aus. Dann wurde die nach Abscheidung der Ag-Verbb. gewonnene Phosphorwolframsäurefällung näher untersucht. Neben Cholin wurde dabei ein *Pikrat* von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N_5O_7 \cdot C_6H_5N_3O_7$ (F. 163°, bei ca. 185° Zersetzung) isoliert. — Näher wurde außerdem die „Histidinfraktion“ untersucht. Dabei konnte das Goldsalz $C_6N_4H_6OHAuCl_4$ einer Base $C_6N_4H_6O$ isoliert werden, F. 250—252° unter Zersetzung. — Aus den Schilddrüsen wurden ferner außer Cholin andere Produkte gewonnen; aus den Mutterlauen des Cholinaurats wurde durch Cadmium eine Verbindung gefällt, die nach Entfernung des Cd eine mit Au krystallisierende Fällung gab. Hellgelbe und dunkelorange-rote Krystalle; letztere schmelzen unsicher bei 115°, 123—138°; durch mehrmaliges Umkrystallisieren gleichartige, große, dünne Tafeln. Vielleicht liegt hier δ -Aminovaleriansäure vor. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, daß die Chloride der durch $AgNO_3$ abgeschiedenen „Histidinfraktion“ eine Substanz enthalten, die blutdruckerhöhend wirkt. — Auch in den Hoden konnte Cholin nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Biologie 56. 1—31. 9/5. [2/2.] Marburg. Physiolog. Inst.) RONA.

Pierre Thomas, *Über Substanzen, welche das Oxyhämoglobin bei seiner Krystallisation begleiten*. Aus dem aus Pferdeblutkörperchen dargestellten krystallisierten *Oxyhämoglobin* lassen sich mit PAe. und nachher mit Chlf. I. Bestandteile extrahieren, deren Mengen etwas kleiner sind, wenn die vor der Krystallisation erforderliche Hämolyse statt mit ätherhaltigem W. mit W. allein erfolgt, die aber auch nach wiederholter Krystallisation sich nicht völlig entfernen lassen. Die in PAe. I. Bestandteile betragen 0,3—0,4‰ des Oxyhämoglobins, die in Chlf. I. ca. 0,2‰. Erstere vermindern sich nach 5maliger Krystallisation auf 0,2‰, letztere auf 0,1‰. Die in PAe. I. Substanzen sind weiß, manchmal krystallisiert, l. in Ä., A., Chlf., Cholesterinrk. positiv. Wahrscheinlich handelt es sich um einen *Cholesterin-äther*. Die in Chlf. I. Substanz ist gelblich, ölig, l. in A., Ä., Aceton. Sie hat *Lecithin*charakter, enthält P, jedoch kein Cholin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1424—26. [22/5.*]) GUGGENHEIM.

Eloy de Stoecklin, *Über die Oxydaseeigenschaften des Oxyhämoglobins*. Vf. hat experimentell nachweisen können, daß das Oxyhämoglobin nicht nur die Eigenschaften einer Peroxydiastase, sondern gleichzeitig auch diejenigen einer Oxydase besitzt. Diese Oxydasewrkg. des Oxyhämoglobins ist auf die in den roten Blutkörperchen enthaltenen basischen Substanzen zurückzuführen. — Einer Beobachtung von J. WOLFF zufolge, welche vom Vf. bestätigt worden ist, wirkt die Peroxydiastase der jungen Gerstentriebe in Ggw. basischer Salze (Dinatriumphosphat) auf Pyrogallol gleichfalls wie eine Oxydase. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1516 bis 1518. [29/5.*]) DÜSTERBEHN.

I. Traube, *Die Theorie des Haftdruckes (Oberflächendruckes)*. V. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 511; C. 1910. I. 2124.) Vf. faßt seine bisherigen Unterss. über den Haftdruck zusammen. Er zeigt ferner, daß der Haftdruck vorwiegend, wahrscheinlich ausschließlich auf elektrische Ursachen zurückzuführen ist. Die Anwendung der Theorie wird bei verschiedenen *biologischen Problemen* (Giftwrkkgg., Narkose, Membrandurchlässigkeit, Muskelkraft) durchgeführt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 140. 109—34. 5/5. Charlottenburg. Technische Hochschule.)
RONA.

G. Diesselhorst, *Über die Zusammensetzung des Fleisches bei verschiedener Ernährung*. Vf. stellte Unterss. über etwaige Änderungen in der Elementarzusammensetzung des Fleisches bei verschiedener Ernährung an. Bestimmte allgemeine Gesetze lassen sich aus den Versuchen (vgl. Original) zunächst nicht ableiten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 140. 256—70. 24/5. Berlin. Zootechn. Inst. d. Kgl. landw. Hochschule.)
RONA.

Hans Aron und Felix Hocson, *Reis als Nahrungsmittel. Untersuchungen über den N- und P_2O_5 -Stoffwechsel bei Ernährung mit Reis und anderer hauptsächlich vegetabilischer Nahrung*. Auf Grund der Verss. kommen Vff. über den Wert des Reises als menschliches Nahrungsmittel zu folgendem Ergebnis. Eine reine Reismahrung deckt den Eiweißbedarf des Menschen nur ungenügend. Eine gemischte Reisfleischkost ist eine hygienisch einwandfreie Nahrung, wenn der Reis nicht durch übermäßige Mahl-, bezw. Polierprozesse zu phosphorarm gemacht worden ist. Für einen 50 kg wiegenden Mann sind die folgenden N-, bezw. Eiweißmengen in der Nahrung als die niedrigsten hygienisch zulässigen anzusehen: vegetabilische Kost: Reis + Vegetabilien: 12 g N = 75 g Eiweiß; gemischte Kost: Reis + Fisch (oder Fleisch) 10 g N = 65 g Eiweiß, von denen mindestens ein Drittel animalischer Herkunft sein sollte. (Biochem. Ztschr. 32. 189—203. 8/5. [25/3.] Manila. P. I. Physiolog. Lab. der Philippine Medical School.)
RONA.

J. Loeber, *Zur Physiologie der Blutplättchen*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. wie folgt zusammen. Blut, das durch Hirudinzusatz an der Gerinnung verhindert wird, zeigt regelmäßig eine doppelt bis dreifach so starke Sauerstoff-nahrung als defibriniertes Blut. Diese Erscheinung ist weder durch den Hirudin-zusatz veranlaßt, noch auf den Stoffwechsel der Leukocyten zurückzuführen. Ihre Ursache ist der *respiratorische Gaswechsel der Blutplättchen*. Mit dem Nachweis einer Atmung der Blutplättchen ist die Ansicht der Abstammung dieser Elemente von den Erythrocyten des strömenden Blutes unvereinbar. Dagegen spricht der Gaswechsel der Plättchen nicht unbedingt für ihre selbständige Zellennatur. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 140. 281—92. 24/5. Freiburg i. Br. Medizin. Poliklinik.)
RONA.

L. Preti, *Die Muskelarbeit und deren ketogene Wirkung*. Die Verss. an Menschen u. Hunden zeigen, daß bei Muskelarbeit die Ausscheidung des Acetons bei bereits vorhandener *Acetomurie* zunimmt. (Biochem. Ztschr. 32. 231—34. 8/5. [28/3.] Mailand. Clinica delle malattie professionali dei R. R. Istituti clinici di perfezionamento.)
RONA.

P. Glagolew, *Über die Regeneration von Eiweiß in der Magenschleimhaut*. In den beiden symmetrischen Magenschleimhauthälften eines Hundes war der von den Albumosen u. der von durch $ZnSO_4$ nicht aussalzbaren N-Prodd. herrührende N gleichmäßig verteilt. — Der Gehalt von N-haltigen Stoffen in der Magenwand ist nicht konstant, hängt aber auch nicht vom Ruhe- oder Tätigkeitszustand der Ver-

daunungsdrüsen ab. Die Herkunft der N-haltigen Stoffe, die in der Magenschleimhaut nachgewiesen wurden, ist bis jetzt nicht klargestellt; sie können, wenigstens zum Teil, in situ entstanden sein oder auch der Magenresorption entstammen. In der Thermostatfeuchtkammer werden die isolierten Magenschleimhäute autolytisch zers. Die Verss. konnten nicht entscheiden, ob in der Magenschleimhaut Eiweiß regeneriert wird oder nicht. (Biochem. Ztschr. **32**. 222—30. 8/5. [28/3.] St. Petersburg. Physiolog.-chem. Lab. d. Mediz. Hochschule f. Frauen.) RONA.

Emil Starkenstein, *Ionenwirkung der Phosphorsäuren*. Die Resultate der Unterss. über *Pyrophosphate* faßt Vf. dahin zusammen, daß man zunächst zum Vergleiche ihrer Wrkg. mit den Orthophosphaten sowohl die Menge des Anions, als des Kations berücksichtigen muß. Annähernd, wenn auch nicht vollständig, kann man das durch äquivalente Lsgg., nicht aber durch äquimolekulare Lsgg. erreichen. Im Prinzip ist das Wesen der Orthophosphatwrkg. das gleiche wie das der Pyrophosphatwrkg. Bei intravenöser Injektion des Tetranatriumsalzes der Pyrophosphorsäure, sowie des Tri- und zum Teil des Dinatriumphosphats kommt in erster Linie eine Alkaliwrkg. in Betracht. — Bei Verabreichung der Pyrophosphate per os kommt diese Wrkg. deshalb nicht zum Ausdruck, weil die H-Ionenkonzentration des Magensaftes genügt, um das Pyrophosphat in das Orthophosphat überzuführen. Bei subcutaner Injektion zeigen erst unverhältnismäßig größere Dosen der Phosphate eine Giftwrkg., wobei die Salzwrgk. in erster Linie mit in Frage kommt. Eine spezifische Wrkg. des Säureanions ließ sich bei keiner Art der Injektion erkennen. — Die toxische Wrkg. der metaphosphorsäuren Salze äußert sich vorwiegend in der charakteristischen Salzwrgk. Soweit überhaupt von einer Giftwrkg. der phosphorsäuren Salze die Rede sein kann, betrifft diese stets die Kationen. Eine spezifische Wrkg. des Phosphorsäureanions konnte auch bei der Metaphosphorsäure nicht beobachtet werden. — Für die organischen phosphorsäuren Salze gilt das gleiche wie für die anorganischen: Innerhalb gewisser Grenzen treten nach intravenöser Injektion keinerlei Symptome auf. Injiziert man jedoch den toxischen Dosen der Pyrophosphorsäure äquivalente Mengen, so treten Erscheinungen auf wie bei diesen, und diese müssen ebenfalls als Wrkg. des Kations angesehen werden. — Was das Schicksal der *Glycerinphosphorsäure* im Tierkörper anlangt, so geht aus den Verss. des Vfs. hervor, daß Glycerinphosphorsäure schon nach 24 Stdn. vollkommen im Harn ausgeschieden wird, u. selbst nach intravenöser Injektion nur zu einem verschwindend kleinen Teil in organischer Bindung. (Biochem. Ztschr. **32**. 243—65. 8/5. [28/3.] Prag. Pharmakol. Inst. der Dtsch. Univ.)

RONA.

E. Neubauer und **O. Porges**, *Über Nebenniereninsuffizienz bei Phosphorvergiftung*. Phosphorvergiftung hebt die Chromfärbbarkeit der Marksubstanz der Nebenniere auf. Dieser Ausfall geht einher mit gestörter Funktion der Marksubstanz, speziell mit Ausfall der Adrenalinbildung. Durch Adrenalinzufuhr läßt sich die zu Kohlenhydratschwund und Fettleber führende Wrkg. der Phosphorvergiftung oft paralisieren. (Biochem. Ztschr. **32**. 290—307. 8/5. [28/3.] Wien. I. med. Klinik d. Univ.)

RONA.

Ernst Heilner, *Über das Schicksal des subcutan eingeführten Rohrzuckers im Tierkörper und seine Wirkung auf Eiweiß- und Fettstoffwechsel*. Nach subcutaner Injektion großer Rohrzuckerwassermengen wird ein kleiner Teil des Rohrzuckers nicht mehr ausgeschieden, sondern offenbar im Körper verbrannt. Die Vorbedingung dieser Spaltung des Disaccharids geschieht durch ein ad hoc gebildetes Ferment (WEINLAND, ABDERHALDEN), das Vf. Schutzferment (Immunoferment) bezeichnet. Der Eiweißstoffwechsel beim hungernden Tier erfährt durch die Injektion

stark hypertoner Rohrzuckerlsgg. eine überaus charakteristische, besonders am Injektionstag selbst bedeutende Einschränkung, die ein Ausdruck einer durch osmotische Ausgleichsprozesse verursachten Störung des Zellstoffwechsels ist, die in der gleichen Weise nach subcutaner Zufuhr hyper- oder hypotoner, organischer oder anorganischer druckunterschiedener Lsgg. überhaupt zu beobachten ist. Der Fettumsatz des hungernden Tieres erfährt im Gegensatz hierzu unter dem Einfluß der Rohrzuckerinjektion eine beträchtliche Vermehrung, eine Erscheinung, die ebenfalls eine Analogie in der Wrkg. druckunterschiedener Lsgg. überhaupt findet. (Ztschr. f. Biologie 56. 75—86. 9/5. [21/3.] München. Physiolog. Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gabriel Bertrand und M. Javillier, *Einfluß des Zinks und Mangans auf die mineralische Zusammensetzung des Aspergillus niger*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 900; C. 1911. I. 1708.) Wie Vf. kürzlich gezeigt haben, ist die Ausbeute an Aspergillus niger am größten, wenn der Nährlsg. gleichzeitig Mn u. Zn zugesetzt wird. Es fragte sich nun, ob und in welchem Sinne unter diesen besonders günstigen Bedingungen Mn und Zn gegenseitig ihre Fixierung durch den Aspergillus beeinflussen. Die Verss. ergaben, daß sich das Mn in dem Pilz in größerer Menge anhäuft, wenn es zusammen mit Zn, als wenn es allein zugegen ist. Das Zn wird vom Aspergillus bei Ggw. und Abwesenheit von Mn in gleichgroßer Menge fixiert, doch macht die Schwierigkeit der genauen Best. derart kleiner Zn-Mengen einen sicheren Schluß in diesem Falle unmöglich. — Die beiden Metalle, das Mn und Zn, beeinflussen ferner die Gesamtaufnahme der mineralischen Stoffe durch den Aspergillus. Bereits jedes der beiden Metalle genügt, die Aufnahme von Mineralstoffen zu steigern, am stärksten ist aber die Steigerung, wenn Mn und Zn gleichzeitig zugegen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1337—40. [15/5.*])

DÜSTERBEHN.

P. Achalme und M. Bresson, *Über die Rolle der Viscosität in den von der Konzentration der Saccharose abhängigen Veränderungen der Invertasewirkung*. Die verschiedenen Ansichten über den Verlauf der fermentativen Zuckerinversion — nach O'SULLIVAN und THOMPSON erfolgt diese proportional der Saccharosekonzentration, nach DUCLAUX (Traité de Microbiol., Bd. II. 137) besteht keine solche Abhängigkeit — erhalten eine befriedigende Erklärung, wenn man den hemmenden Einfluß der Viscosität in der früher (vgl. S. 96) angegebenen Weise berücksichtigt. Die nach jenen Angaben konstruierten Kurven der Inversionsgeschwindigkeit u. der Viscosität verschieden konz. Zuckerlsgg. verlaufen annähernd parallel. Nur bei höheren Konzentrationen zeigen die Viscositätswerte ein rascheres Ansteigen. Die bei niedriger Konzentration geringe Viscosität läßt das GULDBERG-WAAGSche Massenwirkungsgesetz ungetrübt in den Vordergrund treten (O'SULLIVAN, THOMPSON), bei mittleren Konzentrationen hielten sich die hemmenden Wrkgg. der Viscosität und der Einfluß der Massen das Gleichgewicht, und es herrscht ein stationärer Zustand (DUCLAUX), bei höherer Konzentration überwiegt der Einfluß der Viscosität. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1420—22. [22/5.*]) GUGGENHEIM.

L. Mercier und Ph. Lasseur, *Experimentelle Variation des Farbstoffbildungsvermögens einer Bakterie (Bacillus chlororaphis)*. Eine auf Gelatine isolierte Kolonie von B. chlororaphis enthält zwei verschiedene Typen, solche, die Chlororaphin, einen grünen, krystallisierenden Farbstoff, bei 25—30°, aber nicht bei 37° bilden, und solche, die dies nur bei letzterer Temp. tun. Die ersteren sind zahlreicher. Bei einer Passage durch den Mäuseorganismus werden jedoch die bei 37° chromo-

genen Typen bedeutend vermehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1415—18. [22/5.*].) GUGGENHEIM.

Kurt Meyer, *Zur Kenntnis der Bakterienproteasen*. Das Reaktionsoptimum der *Prodigiosus-* und *Pyocyaneusprotease* liegt bei einer H⁺-Konzentration = 10^{7,2}, also bei ganz schwach alkal. Rk. Die Enzyme sind demnach den Tryptasen zuzurechnen. — Die *Prodigiosus-* und *Pyocyaneusprotease* sind coctostabil. Bei Temp. unter 100°, je nach dem Enzym 56—85°, tritt dagegen mehr oder weniger vollständige Inaktivierung ein, die auch beim Erhitzen auf 100° nicht wieder aufgehoben wird. Die B. von hemmenden Zymoiden bei den Inaktivierungstemp. konnte nicht nachgewiesen werden. — Trotz der Coctostabilität der Bakterienproteasen findet bei 100° keine Verdauung statt. (Biochem. Ztschr. 32. 274—79. 8/5. [1/4.] Stettin. Sero-bakter. Lab. des Stadtkrankenhauses.) RONA.

Kurt Meyer, *Über Antibakterieuproteasen*. Vf. faßt die Versuchsergebnisse in folgenden Punkten zusammen. Durch Immunisierung von Kaninchen mit *Prodigiosus-* und *Pyocyaneusprotease* lassen sich antiproteasenreiche Sera gewinnen. Die Antiproteasen vertragen halbstündiges Erhitzen bis 75°, werden bei 85° geschädigt und bei 100° in kurzer Zeit zerstört. — Die Antiproteasen sind an die Globulinfraktion des Serums gebunden. — Durch PAe.-Extraktion wird die Antiproteasewrkg. der Immunsera abgeschwächt. — Einw. des Serums auf die Protease vor Beginn der Verdauung verstärkt die Hemmung nicht. Bei der Absättigung der Antiproteasen durch Protease wird das DANYSZSche Phänomen nicht beobachtet. Die Protease wird durch die Antiprotease nicht völlig gebunden, so daß auch bei Überschuß an Antiprotease noch geringe Verdauungswrkg. bestehen bleibt. Ein neutrales Protease-Antiproteasemisch wird beim Erhitzen auf 100° wieder proteolytisch wirksam. Die Antiproteasen sind streng spezifisch; sie hemmen weder heterologe Bakterienproteasen, noch Pankreastrypsin. (Biochem. Ztschr. 32. 280—86. 8/5. [1/4.] Stettin. Sero-bakter. Lab. des Stadtkrankenhauses.) RONA.

Medizinische Chemie.

B. L. Mackenzie Wallis und **H. A. Schölberg**, *Über Chylus- und Pseudochylusascites*. Vf. klassifizieren die milchigen Ascitesflüssigkeiten auf Grund eines genauen Studiums von 4 Fll. und unter Berücksichtigung von 169 seit 1860 von anderen Forschern beschriebenen Fällen (Zusammenstellung im Orig.) in *Chylus-* u. *Pseudochylusascitesflüssigkeiten*. Die Unterscheidungsmerkmale sind im Original einander tabellarisch gegenübergestellt; sie bestehen in Differenzen der physikalisch-chemischen Konstanten und der chemischen Zus. (Protein-, Fett-, Salzgehalt.) Als wesentlichstes Charakteristikum der von den Vf. untersuchten 4 Pseudochylusflüssigkeiten wird das V. einer *Adsorptionsverbindung aus Globulin und Lecithin* betrachtet. Ihre Anwesenheit verleiht der Ascitesflüssigkeit den milchigen, opaleszenten Charakter, der weder durch bloßes Filtrieren, noch durch Zentrifugieren, wohl aber durch Dialyse, Radiumbestrahlung u. Filtration durch Berkefeldkerzen verloren geht. Ihre Löslichkeit ist bedingt durch den Salzgehalt der Fl., Dialyse oder „Aussalzen“ verursacht irreversible Fällung. Berkefeldfilter hält die Verb. zurück und klärt die Fl. Der auf dem Filter verbliebene schleimige Rückstand läßt sich in W. wieder zu einer milchigen Emulsion verteilen. Die Verb. verleiht der Pseudochylusflüssigkeit antiseptische Eigenschaften, so daß auch nach mehrtägigem Stehen ohne Desinfizienz keine Fäulnis auftrat, während die dialysierten u. die durch Berkefeldfilter passierten Fll. sofort faulten. Diese Befunde stehen im

Einklang mit den antiseptischen Eigenschaften anderer lecithinhaltiger Substrate (Galle, Eiter). Die Globulin-Lecithinverb. ist spaltbar durch h. A. oder durch längere Digestion mit Ä. Die „ausgesalzene“ Verb. ist beständiger, sie wird nur durch verd. SS. zerlegt.

Neben diesem, in Kombination mit Lecithin vorhandenen Globulin findet sich als weiteres Protein nur gewöhnliches Serumalbumin in sehr geringer Menge, und eine mucinähnliche Substanz. Letztere bedingt hauptsächlich die reduzierenden Eigenschaften der Ascitesflüssigkeit. Der Gesamtproteingehalt schwankte zwischen 0,51 und 2,0%. Zucker (Glucose) wurde nur in einem Falle nachgewiesen. Die Fette betragen 0,1004—1,501%, die Chloride 0,603—0,71%, Phosphate 0,028—0,036%, Sulfate 0,002—0,003%; ferner geringe Mengen CaO, Spuren von Fe, Diaminen; abwesend waren Cholesterin, Kreatinin, Aminosäuren, Harnstoff. Die vorhandenen Fette verhielten sich wie pathologisches (Degenerations-) Fett; nach F. und physikalisch-chemischen Eigenschaften gehören sie zur Stearingruppe. Über die Verteilung der Salze in der Asche, im Dialysat und im alkoh. Filtrat vgl. das Original. — Eine der Pseudochylusflüssigkeiten hatte sich beim Stehen dunkel bis schwarz gefärbt unter Abscheidung eines braunen Nd. Ein Glycerin-W.- (1:1) Extrakt ergab bei der Prüfung auf Tyrosinase ein negatives Resultat, hingegen zeigte sich eine *Tryptophanase* anwesend, welche imstande war, Tryptophanlg. — namentlich nach Zugabe von FeSO_4 — rasch dunkel zu färben. (Quarterly Journ. of Med. 3. 301—12. April 1910; 4. 153—204. Januar 1911.) GUGGENHEIM.

Emanuele Arturo Fubini, *Über ein neues Diureticum. Urogenin*, ein Doppelsalz aus Theobromin und dem Li-Salz der Hippursäure, erwies sich bei der klinischen Unters. in mehreren Fällen (Cirrhose u. Polyserositis) als ein wirksames Diuretikum, namentlich in Kombination mit einem Cardiokineticum (Digitalis). Eine toxische Wrkg. konnte auch nach mehrtägiger Verabreichung nicht beobachtet werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 276—82. 15/3. 283—96. 1/4. Turin. Allg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Agrikulturchemie.

Serafino Dezani, *Die Einwirkung des Gipses auf die Nitrifizierung*. 1—2 g Boden wurden mit 2 g MgCO_3 und 200 cem ammoniumsalthaltiger Nährlsg. und 0,5—2,0% Gips mit oder ohne Zusatz von organischer Substanz (Traubenzucker, Urin, Blut etc.) längere Zeit bei 35° der Einw. von *B. Nitrosomonas* und *B. Nitromonas* ausgesetzt und die Lsg. von Zeit zu Zeit auf NH_3 , HNO_2 , resp. HNO_3 geprüft. Eine zweite Versuchsreihe wurde mit künstlich zusammengesetztem Boden angestellt, eine dritte, indem 500 g Boden mit obigen Zusätzen gedüngt wurden. Die erhaltenen Resultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Ein stärker hervortretender Einfluß des Gipses auf die Nitrifizierung konnte in keinem Falle konstatiert werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 119—37. Turin. Mediz. u. iatrochem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. Petit, *Über die Fixierung der Phosphorsäure durch die organische Substanz des Bodens*. Verss. mit Frühbeeterde, Walderde und aus der Frühbeeterde extrahierter Humussäure ergaben, daß die organische Substanz des Bodens Phosphorsäure nicht merklich fixiert, daß es vielmehr die mineralischen Bestandteile des Bodens sind, welche die genannte S. binden. Walderde und Humussäure fixierten keine Phosphorsäure, dagegen nahm die Frühbeeterde ziemliche Mengen der S. auf.

in noch stärkerem Maße tat dies aber die Asche dieser Erde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1317—19. [15/5.*]) DÜSTERBEHN.

James Hendrick, *Der Kalk in basischer Schlacke. Ergänzung.* (Vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 775; C. 1909. II. 742.) Vf. hat früher (l. c.) gezeigt, daß die basischen Schlacken des Handels weit weniger freien CaO enthalten, als gewöhnlich angenommen wird, und daß CaCO_3 praktisch abwesend ist. Zugleich wurde aber in solchen Schlacken CaO in beträchtlichen Mengen in einer solchen Verbindungsform festgestellt, daß der CaO noch Bodensäuren neutralisieren und bei der Nitrifikation als Base fungieren kann. Die Best. dieser Art von CaO geschah in der Hauptsache durch Dest. von Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4Cl über solchen Schlacken und Best. des gebildeten NH_3 . Es hat sich nun nachträglich gezeigt, daß auch beim Destillieren von NH_4 -Salzen für sich NH_3 abgespalten wird. Es mußte deshalb geprüft werden, wie weit die früheren Verss. hierdurch beeinträchtigt worden waren. Das Ergebnis dieser Nachprüfung ist, daß die Dest. mit NH_4Cl unter den Bedingungen des Vers. (s. früher l. c.) nicht zu Fehlern führt, wohl aber die Dest. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Endlich ist auf eine Einw. der Glaskolben (Jenaer und böhmische), die zum Destillieren dienen, zu achten; das Glas wirkt auch schwach basisch, namentlich, wenn vorher alkal. Fl. darin gekocht wurden; durch Auskochen der Gefäße mit verd. H_2SO_4 kann dem vorgebeugt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 520—22. 15/5. [21/2.*]) RÜHLE.

James Hendrick, *Feldversuche mit Düngemitteln, deren Stickstoffgehalt aus der Atmosphäre stammt.* Die Verss. wurden in den Jahren 1905—10 ausgeführt unter Verwendung von *Calciumcyanamid* und *Calciumnitrat*; zum Vergleiche dienten Superphosphat, K- und Na-Nitrat und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Verss. ergaben, daß die beiden geprüften Düngemittel in ihrer Wirksamkeit (bezogen auf gleiche Gewichte N) mit den bisherigen wohlbekannteren Düngemitteln [NaNO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] völlig vergleichbar sind, indes besitzt jedes gewisse Nachteile (wie Erhärten beim Lagern, bezw. Hygroskopizität), die ihrer Verwendung beim praktischen Feldvers. hinderlich sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 522—24. 15/5. [21/2.*]) RÜHLE.

Gustav Fingerling, *Beiträge zur Verwertung von Kalk- und Phosphorsäureverbindungen durch den tierischen Organismus. I. Einfluß kalk- und phosphorsäurearmer Nahrung auf die Milchsekretion* (vgl. C. 1911. I. 1077). Fütterungsverss. an 2 Ziegen, die in den verschiedenen Perioden ein Futter von gleichbleibendem Gehalt an verdaulichem Eiweiß und Stärkewert, aber verändertem Gehalt an CaO u. P_2O_5 erhielten, führten zu folgenden Ergebnissen: Wird milchgebenden Tieren die für den Erhaltungsbedarf, sowie für die Milchbildung nötige Kalk- und Phosphorsäuremenge durch die Nahrung nicht zugeführt, so schießt der Organismus diese Stoffe aus seinem Bestande zu, ohne daß die Tätigkeit der Milchdrüse anfangs beeinträchtigt wird; erst bei längere Zeit fortgesetzter kalk- und phosphorsäurearmer Fütterung wird auch die Milchsekretion geschädigt, indem mit der sinkenden Milchmenge weniger Milchbestandteile — einschließlich Kalk und Phosphorsäure — abgesondert werden. Wird aber für die Zuführung genügender Mengen CaO u. P_2O_5 gesorgt (Vf. verwendete Futterkalk oder Dicalciumphosphat u. CaCO_3), so ergänzt der Organismus rasch seinen bei der kalk- und phosphorsäurearmen Fütterung geopfertem Kalk- und Phosphorsäurebestand wieder und die Milch steigt allmählich wieder an. Auf die prozentische Zus. der Milch hat die kalk- und phosphorsäurearme Fütterung jedoch nur einen schwachen Einfluß ausgeübt, namentlich wurde der Prozentgehalt der Milchasche an CaO und P_2O_5 eher erhöht als verringert. (Landw. Vers.-Stat. 75. 1—37. 2/5. Hohenheim. Landw. Versuchsstation.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Bestimmung der kristallographischen Konstanten einiger künstlicher Apatite*. Durch Zusammenschmelzen von Chloriden oder Bromiden mit Phosphat oder dreibasischem Arseniat oder neutralem Ammoniumphosphat wurden meßbare apatitartige Krystalle erhalten. Die Unterss. erstreckten sich auf Arsenbromapatit von Cadmium, Arsenchlorapatit von Cadmium, Chlorapatit von Cadmium, Chlorapatit von Calcium, Fluorapatit von Calcium (natürlicher Apatit), Chlorapatit von Strontium, Chlorapatit von Barium, Chlorapatit von Blei (Pyromorphit), Arsenchlorapatit von Blei (Mimetesit), Vanadiumchlorapatit von Blei (Vanadinit). Es ergab sich, daß bei den Chlorapatiten von Ca, Sr, Ba und Pb der Wert für die c-Achse mit dem Atomgewicht des Metalls sinkt. Andererseits sinkt derselbe Wert bei Substitution eines Halogens durch ein anderes mit höherem Atomgewicht (Cl statt F beim natürlichen Apatit, Br statt Cl bei den Arsenapatiten des Cd). Die Substitution des P durch As hat bei dem Pyromorphit, Mimetesit und den Chlorapatiten des Cd ein Sinken des Wertes für die c-Achse zur Folge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1404—6. [22/5.*].) ETZOLD.

H. Stremme, *Zur Klassifikation der Tone*. Der Vf. fügt zu der bei BISCHOF („Die feuerfesten Tone“) zu findenden wissenschaftlich-theoretischen Klassifikation einige Bemerkungen. Die technologisch als „Ton“ betrachteten Gesteinsmehle, Gesteinsfäule, Loeß und vulkanischen Staubansammlungen entsprechen dem als „Schluff“ bezeichneten Gesteinsmehle u. werden wissenschaftlich besser als Schluff, Schlamm oder Staub, nicht als Ton bezeichnet. In den Tönen sind zwei gut zu unterscheidende Arten von Tonmineralien enthalten, die *Feldspatreste* und die *Allophanoide* (vgl. auch Sprechsaal 43. 89; Zentrablatt f. Min. u. Geol. 1911. 205; Landw. Jahrb. 40. 325; C. 1910. I. 1194; 1911. I. 1375. 1714). Die in letzter Zeit häufig angewandte Bezeichnung *Kaolinit* für die deutlich kristallisierten Kaoline ist überflüssig. Die Zeolithe betrachtet der Vf. als die kristallisierte Modifikation der Allophanoide. Die Verbreitung obiger beiden Gruppen von Tonmineralien ist an ihren chemischen und physikalischen Erscheinungen unschwer zu erkennen, am leichtesten wohl mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Säuren. Die Feldspatreste sind in HCl schwer, die Allophanoide leicht l. Der Vf. spricht den Verwitterungskomplex *A* nach VAN BEMMELEN der Silicatgesteine als Allophanoid, den gut bestimmten Komplex *B* als Feldspatrest in den Tönen an.

Ein Schema, welches eine Einteilung der hierher gehörigen Gesteine nach ihrer Genesis vorschlägt, ist das folgende:

Vorwiegend auf hydrochemischem Wege umgewandelte Gesteine. I. Auf primärer Lagerstätte: 1. Durch die Einw. der Atmosphärrilien zersetzte Gesteine: Lehmböden, verwitterte Gesteine. (Bei der Verwitterung kiesreicher Gesteine entsteht oft Schwefelsäure, die Alaunbildung, bezw. nach Auslaugung durch W. Kieselssteinbildung hervorruft). — 2. Durch kohlenstoffhaltiges W. (kalte bis warme salzarme Kohlenstauerlinge, Moorwässer etc.) zersetzte Gesteine: kaolinisierte Gesteine. — (3. Durch postvulkanische Gase und Dämpfe und durch h., salzreiche Kohlenstauerlinge zersetzte Gesteine.)

II. Auf sekundärer Lagerstätte: 1. Verwitterungsprodd., darunter Tone (bezw. Mergel etc.). a) Tone zu einem großen Teile bis überwiegend aus Feldspatresten bestehend: Typus des gemäßigten Klimas. b) Tone überwiegend aus Allophanoiden bestehend: Typus der Tropen. — 2. Kaolinisierungsprodd., darunter Tone, Kaolinisierungstone.

Daraus läßt sich die folgende Definition des petrographischen Begriffes *Ton*

oder Tongestein ableiten: Ton ist ein auf sekundärer Lagerstätte befindlicher Lehm Boden (Lehm Boden im Gegensatz zu den lediglich auf mechanischem Wege entstandenen Staub-, Moränen-, Wüsten Trümmerböden) oder ein auf sekundärer Lagerstätte befindliches, kaolinisiertes Gestein. Jedoch nur dann sind diese sekundär gelagerten Gesteine als Tone zu bezeichnen, wenn sie zu einem wesentlichen Teile aus den Tonmineralien bestehen. Als solche sind die Feldspatreste und die Allophanoide zu bezeichnen. Erstere sind kristallinisch und enthalten Tonerde u. Kieselsäure in chemischer Bindung; das molekulare Verhältnis beider kann zwischen dem der Feldspäte und dem des Kaolins schwanken, steht zumeist aber dem des letzteren nahe. Letztere sind kolloidal und enthalten Tonerde und Kieselsäure als Gelgemenge; das molekulare Verhältnis beider schwankt zwischen reiner Tonerde und reiner Kieselsäure; beide können auch durch ähnliche Erden ersetzt sein. (Chem.-Ztg. 35. 529—31. 18/5. Berlin.)

BLOCH.

Forrest K. Pence, *Die Wirkung hydratischer Kieselsäure in Tonen und ihre Bestimmung*. Es kam dem Vf. vor allem darauf an, zu entscheiden, ob die Anwendung von Sodalsg. allein zur Auflösung des Kieselsäurehydrats genüge oder ob noch ein Zusatz von NaOH nötig und zulässig sei. Er stellte sich zunächst durch Auskochen mit 20%ig. NaOH einen von Kieselsäurehydrat freien Ton her, dem er dann bekannte Mengen kolloidaler Kieselsäure in Hydrosolform setzte, worauf bei 45° getrocknet wurde. — Die Trennungsverss. ergaben folgendes empfehlenswerte Verf.: Man kocht etwa 5 g mit 120 ccm einer 5%ig. Sodalsg. etwa 10 Minuten bei bedecktem Gefäß über freier Flamme, spült Gefäßwandung und Uhrglas mit h. W. ab, dekantiert durch ein gehärtetes Filter, wiederholt die gesamte Operation noch zweimal, bringt den Ton auf das Filter, wäscht mit h. Sodalsg. aus, und bestimmt in den vereinigten Filtraten die extrahierte Kieselsäure in üblicher Weise. — Der Zusatz von NaOH zur extrahierten Fl. ist nicht zu empfehlen, da man sonst infolge Zers. des Tons und Korrosion des Gefäßes zu hohe Werte erhält. Nach dieser Methode (am besten in Platingefäßen zu arbeiten) gleichen sich bei einem Gehalt von 1—3% kolloidaler Kieselsäure oder mehr die verschiedenen Fehlerquellen gegenseitig aus. Dagegen ist die Methode bei einem Gehalt von nur 0,1—0,2% nicht anwendbar.

Es wurden mit dieser Methode gefunden: in wenig plastischem flint fire clay 0,28% (praktisch 0), in schichtenartig gelagertem Kaolin von Trinity in Texas 2,20%, in rotbrennendem Ton von Fort Pierre, N.-D., 4,48% extrahierbare Kieselsäure.

Ein Einfluß kolloidaler Kieselsäure auf Massen ergibt sich insofern, als die Verglasung der gebrannten Masse um so weniger fortschreitet, je größer ihr Gehalt an kolloidaler Kieselsäure ist. Mit zunehmendem Gehalt an kolloidaler Kieselsäure wächst die Trockenschwindung. (Trans. Americ. Ceram. Soc. 12. 40—53; Sprechsaal 44. 310—11. 25/5.)

BLOCH.

Analytische Chemie.

Hugo Petersen, *Die Prüfung der Füllkörper für Säuretürme*. Es werden die an Füllkörper zu stellenden Forderungen besprochen bezüglich ihrer Form (Größe der Berieselungsfläche, Einw. auf die Gasbewegung, freibleibenden Raum des Turmes, freien Durchgang für die Gase, Vermeidung des Ansammelns von Flugstaub), ferner in bezug auf die Struktur des Materials (Grad der Sinterung). Es wird weiter das Verf. des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie in Berlin der Prüfung der Säurebeständigkeit kritisiert u. das nachstehende Verf. empfohlen: Das Material wird in dem unteren Teil eines im Betriebe befindlichen Glovers

einige Monate belassen und nach der Herausnahme, ohne zu waschen, noch der Einw. feuchter atmosphärischer Luft ausgesetzt. Hernach darf sich eine merkliche Veränderung, namentlich an der Oberfläche des Scherbens, nicht zeigen. Bei minderwertigem Material äußert sich der Angriff der S. durch die B. einer meist helleren, zum Abbröckeln neigenden Schicht. — Eine schnelle Probe zum Vergleich verschiedenen Materials besteht darin, daß man das Material heißer, 60%ig. S., beispielsweise im Glover Schiff, aussetzt und dann gleichfalls zwei Wochen an der feuchten Luft liegen läßt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 972—75. 26/5. [13/4.] Charlottenburg.)
BLOCH.

Franz Tangl und Georg v. Kereszty, *Zur Methodik der Bestimmung des Kohlenstoffs organischer Substanzen auf nassem Wege*. Vf. beschreiben ausführlich die Best. des C auf nassem Wege. Die Methode basiert auf dem BRUNNER-MESSINGERSchen Verf., weist aber diesem Verf. gegenüber mehrere Verbesserungen auf. Einzelheiten sind im Original nachzusehen. (Biochem. Ztschr. 32. 266—73. 8/5. [28/3.] Budapest. K. ung. tierphysiolog. Versuchsstation.)
RONA.

Emil Starckenstein, *Das Verhalten der Uransalze zweibasischer Phosphorsäuren gegen Indicatoren*. Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. in folgenden Punkten zusammen. Bei der Urantitration der *Orthophosphate* werden sowohl bei Anwendung von Cochenille als auch von Ferrocyankalium als Indicator dieselben Resultate erhalten, doch ist bei der Verwendung von Cochenille ein Überschuß an freier Essigsäure zu vermeiden, da sonst die Titration fehlerhafte Resultate ergibt. — Die Urantitration der zweibasischen *Glycerinphosphorsäure* kann unter Verwendung von Cochenille als Indicator ausgeführt werden. Bei Verwendung von Ferrocyankalium ist die Titration jedoch unmöglich, da das unl. Uransalz der Ferrocyanwasserstoffsäure früher entsteht als das l. der Glycerinphosphorsäure, somit auch der Farbenumschlag zu früh eintritt. Das beweist auch, daß die zwei durch UO_2 ersetzbaren H-Valenzen bei der Glycerinphosphorsäure einer schwächeren Säure entsprechen als bei der Orthophosphorsäure. Die Urantitration der *Pyrophosphorsäure* ergibt bei Verwendung von Cochenille als Indicator den berechneten P_2O_5 -Gehalt, bei Verwendung von Ferrocyankalium jedoch nur die Hälfte desselben. Von den vier durch UO_2 ersetzbaren H-Valenzen entsprechen zwei an Stärke denen der Orthophosphorsäure, und diese bilden auch ein unl. Uransalz. Die anderen zwei jedoch kommen an Stärke denen der Glycerinphosphorsäure gleich und sind daher bei Verwendung von Ferrocyankalium als Indicator nicht titrierbar. Das gleiche Verhalten zeigt die *Inositphosphorsäure*. Auch bei dieser ergibt die Urantitration aus den eben angeführten Gründen bei Verwendung von Cochenille den ganzen, bei Verwendung von Ferrocyankalium den halben Wert des berechneten P_2O_5 -Gehalts. — *Metaphosphorsäure* bildet unter Zusammentritt zweier Moleküle mit Uran ein l. Salz. Die Urantitration unter Verwendung von Cochenille als Indicator ergibt daher nur den halben berechneten Wert an P_2O_5 , die Verwendung von Ferrocyankalium macht die Titration aus den gleichen Gründen wie bei der Glycerinphosphorsäure unmöglich. (Biochem. Ztschr. 32. 235—42. 8/5. [28/3.] Prag. Pharmakol. Inst. d. Deutsch. Univ.)
RONA.

F. J. Metzger und L. E. Marrs, *Eine neue, rasche und genaue volumetrische Methode zur Bestimmung von Mangan und ihre Anwendung zur Analyse von Eisen und Stahl*. Die Methode gründet sich auf die Beobachtung, daß Manganosalze in Ggw. von viel HF durch Permanganat quantitativ in Mangansalz verwandelt werden: $MnO_4^- + 8H^+ + 4Mn^{++} = 5Mn^{+++} + 4H_2O$. Die Titration wurde in Ceresinbechern ausgeführt, die durch Abschneiden des oberen Teiles gewöhn-

licher Flußsäureflaschen erhalten waren. Es wurden je 100—150 ccm der Mangano-salzlsg., 10 ccm H_2SO_4 (1 : 2) u. 25 ccm Flußsäure enthaltend, titriert. 3-wertiges Fe stört die Genauigkeit des Verf. nicht. Zur *Analyse von Stahl* verfährt man folgendermaßen: 1 g des Materials löst man in 10 ccm HNO_3 (1 : 1) in bedeckter Schale, kühlt ab, fügt 1 g Ammoniumpersulfat hinzu und läßt bis zum Aufhören des Schäumens stehen. Dann kocht man einige Sekunden auf, verdampft zur Trockene, nimmt mit 20 ccm H_2SO_4 (1 : 2) und 30 ccm W. auf und kocht wieder, bis die Lsg. klar ist. Nach dem Abkühlen bringt man die Fl. in einen Wachsbecher, gibt 5 g NH_4F und 25 ccm HF zu, verd. auf 100—150 ccm u. titriert. — Da bis zu 2 ccm konz. HNO_3 auf die Titration keinen Einfluß haben, kann man, falls der Eindampfrückstand sich schwer löst, 1—2 ccm HNO_3 zur Lsg. hinzufügen. — Beleganalysen zeigen die große Genauigkeit der Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 333—35. Mai. Columbia Univ. HAVEMEYER Hall. Quant. Lab.)

PINNER.

A. G. Blakeley und E. M. Chance, *Bestimmung von Blei in Antimon und Zinn enthaltenden Legierungen*. Bei Ggw. von Sb und Sn ist die Best. des Pb in üblicher Weise als $PbSO_4$ schwierig, da der Nd. wechselnde Mengen der basischen Salze von Sb und Sn enthält. Eine scharfe Trennung wird erzielt nach ROSSING (TREADWELL, 2. Ausgabe, Band 2, S. 220) durch Überführung des Pb in Sulfid und, wie Vf. gefunden haben, durch Behandeln der Sulfide mit HNO_3 . Es werden 0,5 g, bzw. soviel der Legierung, wie etwa 0,3 g Pb enthalten, in wenig Königswasser gel., zur Sirupdicke eingedampft, in 5 ccm konz. HCl gel. und mit 15 bis 20 ccm W. verd. unter Zusatz einiger Krystalle von Weinsäure. Nach dem Übersättigen mit 20%ig. NaOH werden 50 ccm oder mehr NaSH (500 g Na_2S in 1 l W., Teile der Lsg. werden mit H_2S gesättigt und vor Gebrauch filtriert) zugefügt und in mäßiger Wärme $\frac{1}{2}$ Stde. digeriert. Darauf wird von dem flockigen Nd. abfiltriert und mit h. W., das auf 1 l 10 ccm NaSH enthält, nachgewaschen. Filter samt Nd. wird dann mit 25 ccm HNO_3 (2 : 3) gekocht, bis das Filter völlig zerstört ist, und darauf nach Zusatz von 15—20 ccm konz. H_2SO_4 weitergekocht, bis weiße Dämpfe von SO_3 auftreten und keine festen kohligen Massen mehr zugegen sind. Zur völligen Zerstörung der organischen Substanz wird wiederholt nach Zusatz von 0,1—0,2 g $KMnO_4$ zur erkalteten Lsg. gekocht. Nach Zers. überschüssigen $KMnO_4$ durch SO_2 oder $NaHSO_3$ nach Zusatz von 50 ccm W. werden 25 ccm A. zugefügt und vom $PbSO_4$ abfiltriert. Der Nd. wird in der Wärme in Na-Acetat (90 g Na-Acetat und 8 ccm Essigsäure [99,5%ig.] auf 1 l) gel., die Lsg. muß bei gelungener Trennung hell und klar sein. Dann wird NaOH (20%ig) zugefügt bis zur Entstehung eines Nd., dieser mit Essigsäure wieder gel. und die Lsg. in der Hitze durch Zusatz von 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von K-Dichromat gefällt. Nach dem Auswaschen mit h. verd. Lsg. von Na-Acetat wird der Nd. in k. verd. HCl (1 : 2) gel., die Lsg. mit k. W. verd. und 2 ccm einer 50%ig. Lsg. von KJ zugefügt. Das abgeschiedene Jod ist sofort mit Na-Thiosulfat zu titrieren. Zur Titerstellung werden 0,3 g Pb in wenig HNO_3 (2 : 3) gel. und diese Lsg. wie vorstehend angegeben weiter behandelt. Bi wirkt in geringer Menge nicht störend. Bei Ggw. einiger % davon ist das entstehende Bi-Chromat durch etwa 2 g Citronensäure zu lösen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 518—19. 15/5. [24/3.*])

RÜHLE.

W. N. Iwanow, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Kupfer in Schwefelkiesen und ihren Abbränden*. Man mischt 3 g der fein zerriebenen Probe mit der gleichen Menge von gepulvertem Eisen (ferrum hydrogenio reductum), bringt die Mischung in ein dünnwandiges, an einer Seite offenes Glasröhrchen von 7 cm Länge und 1 cm Durchmesser, bedeckt die Mischung mit einer dünnen Schicht Eisen, erhitzt das Röhrchen einige Minuten auf dunkle Rotglut, wirft es dann in

einen Kolben von 250 ccm Inhalt, besprengt es mit einigen Tropfen W., gießt nach dem Erkalten 50 ccm HCl zu, erhitzt auf dem Dampfbad bis zur vollständigen Lsg. des Fe, verd. auf 200 ccm, leitet einen kräftigen Strom H_2S durch, filtriert das abgeschiedene Kupfersulfid mit den Verunreinigungen, Sand etc. ab, glüht leicht ab, l. in HNO_3 , scheidet mit NH_3 Fe etc. ab u. bestimmt Cu elektrolytisch. Das Kupfersulfid kann auch direkt auf dem Filter mit warmer HNO_3 gel. werden, worauf man mit NH_3 neutralisiert und zur Elektrolyse bringt. (Chem.-Ztg. 35. 531. 18/5. St. Petersburg.)

BLOCH.

Heinrich Loebell, *Die Säurebestimmung in Ölen und Fetten*. In Ergänzung des Referates nach Chem.-Ztg. 35. 276; C. 1911. I. 1452 sei noch die von Vf. benutzte Vorrichtung zur Ermittlung geringer Mengen freier SS. (vgl. Fig. 5) beschrieben. Eine 4-fach tubulierte WOLFFESCHE Flasche aus klarem Glase wird an einem Tubus mittels eines Gummistopfens mit einem Ablaßhahn versehen, dessen äußeres Ende nach unten gebogen ist. Am oberen mittleren Tubus ist durch einen über der unteren Spitze übergeschobenen Gummistopfen die Bürette angebracht. Der dickwandige Gummischlauch (sogenannte Capillarschlauch), der die Bürette mit der ausgezogenen Glasspitze verbindet, muß lang genug sein, damit die Flasche bequem bewegt werden kann. An einem seitlichen Tubus befindet sich eine 10 ccm fassende Kugelpipette mit Gummistopfen, an dem anderen seitlichen Tubus ist ein Röhrchen mit Natronkalk mittels eines Gummistopfens luftdicht angebracht. Durch die Kugelpipette werden etwa 100 ccm Benzolalkohol, der vorher mit 2 ccm einer 2%ig. Alkaliblaulsg. versetzt worden war, eingegossen u. aus der Bürette so lange alkoh. NaOH (beim Gebrauch von Phenolphthalein $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2$ -Lsg.) unter ständigem Schütteln zugetropft, bis der Farbumschlag während 1 Minute unverändert bleibt. Durch den unteren Ablaßhahn werden zweimal je 10 ccm der Lsg. in einen verschließbaren Glaszylinder zwecks Neutralisation des Gefäßes eingelassen, durchgeschüttelt und abgegossen. Der Rest wird dann in den neutralisierten Zylinder eingelassen, etwa 10 ccm zur Neutralisation der Kugelpipette angewandt und die übrigbleibende Lsg. gegen CO_2 geschützt. Nunmehr werden 10 ccm Öl in die Pipette gegossen, in die neutralisierte Versuchsflasche eingelassen u. mit etwa 50 ccm des neutralen Lösungsmittels nachgespült. Die Titration erfolgt so unter CO_2 -Ausschluß und liefert gute Resultate. Der App. ist immer gebrauchsfertig und für Titrationen jeder Art, besonders auch, wenn geringe Mengen Öl nur zur Verfügung stehen, zu verwenden. Vf. empfiehlt auch stets, selbst wenn A. allein benutzbar ist, Benzolalkohol 2:1 anzuwenden, da dieser weniger S. enthält, schärfere Farbumschläge bedingt und bedeutend billiger ist. (Seifensieder-Ztg. 38. 501—2. 10/5. und 530—32. 17/5. Berlin.)

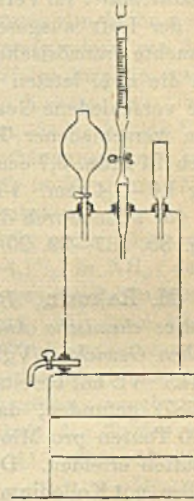


Fig. 5.

ROTH-Cöthen.

F. Utz, *Untersuchung des Harns*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1910. (Pharm. Post 44. 397—401. 16/5. 406—8. 19/5. 417—20. 23/5. Chem. Abt. d. hyg.-chem. Unters.-Station München.)

BLOCH.

Peter Klason, *Neue Methode zur Beurteilung von Terpentinenölen*. Zur Bestimmung von Peroxydsauerstoff in den Terpentinenölen versetzt man

Terpentinöl mit Cymolsulphydratlösung und gibt A. bis zur Lsg. zu u. titriert (nach 24-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln) mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. unter Zusatz von so viel A., daß alles gelöst bleibt, das unveränderte Cymolsulphydrat zurück. Die Reduktion und Oxydation des Terpentinöles verläuft bei den Ölen verschiedener Herkunft mit verschiedener Geschwindigkeit. Die Best. des Peroxyd-gehaltes ist daher für die Beurteilung des Terpentinöles von großem Wert. Durch Erhitzen bis zum Kp. verschwindet das Peroxyd nicht, sondern ist zum großen Teil flüchtig. Hierauf beruht es vermutlich, daß Terpentinöl die Korken der Flasche angreift. Läßt man im CO_2 -Strom dest. Öle im offenen Becherglase im diffusen Licht 24 Stdn. stehen und bestimmt dann den Peroxydgehalt, so braucht man für französisches Terpentinöl 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., für ein Öl, das als Nebenprod. bei der Darst. von Sulfatcellulose aus gemischtem Kiefern- und Fichtenholz erhalten wird, 3 ccm, für Kienöl 1,5 ccm. Wahrscheinlich steht der Wert dieser Öle als *Sikkativmittel* im Verhältnis zu diesen Zahlen. Der Peroxydgehalt steigt, wenn das Öl der Luft ausgesetzt ist, bis ein Maximum erreicht ist. Nach 16 Tagen verbrauchte französisches Öl 23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., Fichtenöl 12,05, Kienöl 11,45, wobei die zwei letzten Öle stark verdickt waren, während das französische Öl nicht. Die verschiedene Geschwindigkeit der Peroxydbildung ist wohl auf das Vorhandensein verschiedener Terpene in den Ölen zurückzuführen. Sylvestren verbraucht nach 24 Stdn. 3,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg., dagegen Dipenten, Phellandren, Terpinolen nur 1,0—1,4 ccm. 1-Pinen, der Hauptbestandteil des französischen Terpentinöles ist vor allen durch die Geschwindigkeit der B. von Peroxyd charakterisiert. (Chem.-Ztg. 35. 537—39. 20/5. Stockholm.)

ALEFELD.

M. Rakusin, *Bemerkung zur Abhandlung von Hans Friedenthal: Über quantitative chemische Analyse von Gemengen mit Verwendung der Differenzen im spezifischen Gewicht.* (Vgl. FRIEDENTHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 904; C. 1911. I. 1444.) Vf. hat bereits früher (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1583; C. 1909. I. 787) gefunden, daß Erdöl durch Zentrifugieren bei einer Tourenzahl von ca. 3000 Touren pro Minute beträchtliche Änderungen der optischen u. anderen Eigenschaften erleiden. Dabei wurde ein Entweichen flüchtiger Bestandteile durch Vergießen mit Kolloidum beseitigt. Die D. sank um 0,002—0,003, während die Carbonisationskonstante um ca. 30% stieg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1676. 17/6.)

ALEFELD.

Technische Chemie.

Wm. M. Booth, *Kesselwasserreinigung.* Vf. schildert die Entw. der Reinigung von *Kesselspeisewasser* und bespricht die verschiedenen Systeme von Enthärtungsanlagen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 326—33. Mai. Syracuse, N. Y.)

PINNER.

M. Schirmer, *Ein neues Verfahren zur Verhütung des Kesselsteins.* Vf. beschreibt die Wirkungsweise des von der Firma CHRISTIAN HÜLSMEYER in Düsseldorf hergestellten *Wasserenthärtungsapparat „Vapor“*, der die Kesselstein bildenden Substanzen durch einfache Erhitzung ausscheidet. Die Einzelheiten sind nur von technischem Interesse. Die enthärtende Wirkung des App. war ausgezeichnet. (Wchschr. f. Brauerei 28. 239—40. 27/5. Berlin. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei. Maschinentech. Abt.)

PINNER.

N. Caro, *Die Ammoniakgewinnung aus Torf.* Leitet man Wasserdampf über trockenen Torf bei 350—550°, so erfolgt eine fast vollständige Abspaltung des im Torf enthaltenen Stickstoffs in Form von *Ammoniak*, das bei geeignetem Dampf-

überschuß ohne Verlust erhalten werden kann; verwendet man feuchten Torf, so erfolgt die Ammoniakentbindung bei niedriger Temp. u. unter Anwendung geringer Wasserdampfmenngen. Bei Anwendung gleicher Temp. ist bei feuchtem Torf (50—60% W.) die Ammoniakausbeute höher als bei trockenem; ferner nimmt die Zers. des trockenen Torfes erheblich mehr Zeit in Anspruch als die von feuchtem. — Für die technische Ammoniakgewinnung ist bei Verarbeitung von trockenem Torf der gewöhnliche Mondgasprozeß anwendbar, weil bei langsamem Gang des Prozesses der Torf eine hinreichend lange Schicht passiert, in welcher die zur Zers. nötige Temp. von 350—550° herrscht, und in der eine Einw. von Wasserdampf stattfindet. Verwendet man dagegen feuchten Torf, so wird die Zone von 350—550° unzweckmäßig klein, da die Trocknungszone einen großen Teil des Generators einnimmt; es entsteht nach zu raschem Passieren der eigentlichen Zersetzungszone ein stickstoffhaltiger Koks, der in der unteren Zone ohne Ammoniakbildung verbrennt.

Der Mondgasprozeß läßt sich jedoch auch für die Verarbeitung von halbnassem Torf nutzbar gestalten, wenn das zugeführte Luftwasserdampfgemisch vor dem Eintritt in den Generator bis 450° überhitzt wird; hierdurch erfolgt durch intensive Verbrennung des im unteren Teil des Generators befindlichen Kokes eine Überhitzung der Trockenzone, ein Zerfall des Torfes in der letzteren, dadurch eine Vergrößerung der Zerfallszone unter Erniedrigung der Ammoniakentbindungstemp., und somit eine praktisch quantitative Abspaltung des Torfstickstoffs in Form von NH_3 neben Gewinnung von Heizgas, Teer etc. — Reine Muddensubstanz, wie sie im Ludwigshofer Schlick vorkommt, zerfällt bei 250—350° ebenfalls unter Einw. von Wasserdampf unter Umwandlung fast ihres gesamten N (2,4—4,1%) in NH_3 ; dementsprechend läßt sich auch die Mude unter Anwendung des gewöhnlichen Mondgasprozesses gut verarbeiten. — Die Angabe von WOLTERECK, daß beim Überleiten von Luft und Wasserdampf über verschiedene kohlenstoffhaltige Substanzen, u. a. Torf, bei 300—500° der Luftstickstoff mit aus dem Wasserdampf stammendem H sich zu NH_3 verbindet, trifft nicht zu; wiederholte Nachprüfung ergab, daß Ammoniakausbeuten, die größer sind, als dem Stickstoffgehalt des Torfes entsprechend, nicht zu erhalten sind. (Chem.-Ztg. 35. 505—7. 11/5. 515—16. 13/5. Berlin.)

HÖHN.

Richard Schwarz, *Alundum (geschmolzene Tonerde)*. Auszug aus einem „natürliche u. künstliche Schleifmittel“ betitelten, in der Fachgruppe für Chemie des Niederösterreichischen Gewerbevereins am 10/4. 1911 gehaltenen Vortrag. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 14. 126—27. 15/5.)

ALEFELD.

Edmund Burke und Reuben M. Pinckney, *Die Einwirkung von Alkalisalzen auf Portlandzemente*. Vff. untersuchen die Ursachen der zerstörenden Wirkung, welcher Zement in Wässern aus alkalireichen Böden unterliegt. Unter „Alkali“ sind dabei die Salze zu verstehen, die sich in Gegenden mit geringen Niederschlägen im Boden ansammeln, teils in konz. Lsgg., teils in fester Form. Vff. geben einige von TRAPHAGEN (Bull. 18. of the Montana Exp. Stat.) stammende Analysen solcher „Alkalisalze“ nachstehend wieder:

SiO_2	CaSO_4	MgSO_4	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaNO_3	NaCl	Na_2CO_3
0,110	4,840	23,830	0,540	59,670	0,000	7,860	3,130
0,121	2,867	33,398	1,859	59,696	0,000	1,426	0,323
1,750	5,470	2,190	2,190	54,700	0,000	12,690	21,000
0,550	20,625	17,875	1,237	44,000	2,475	0,000	13,200
0,254	12,005	25,387	1,181	56,875	0,000	2,283	1,889
0,292	11,546	26,858	1,500	53,719	0,761	4,320	0,401.

Der Zement wurde um so stärker angegriffen, je alkalireicher das Wasser war. Bei der Behandlung erhärteten Zements mit einzelnen der oben aufgeführten Salze ergab sich, daß diese z. T. mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ des Zements unter B. der entsprechenden Hydroxyde und Ca-Salze reagieren. Im Falle von Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , MgSO_4 verbleiben die gebildeten Ca-Salze ihrer Unlöslichkeit wegen im Zement, ebenso das $\text{Mg}(\text{OH})_2$, während das gebildete NaOH in die Lsg. übergeht. Die im Zement zurückbleibende feste Masse ist an Gewicht und Volumen größer, als das $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das sie ersetzt, daher lockert sich das Gefüge des Zements, und die einzelnen Teilchen bröckeln ab. Analog ist die Wrkg. des Seewassers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 317—26. Mai. Bozeman, Montana. Lab. of the Agricult. Exp. Stat.)

PINNER.

Ch.-Éd. Guillaume, *Der Koeffizient des quadratischen Gliedes in der Gleichung der Ausdehnung der Nickelstahle*. Frühere Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 189; C. 1911. I. 693) über das eigentümliche Verhalten der Ausdehnbarkeit der Nickelstahle hatten zu einer Ausdehnungsformel geführt, deren quadratische Glieder mit steigendem Ni-Gehalte durch ein Maximum und ein Minimum führten. Genauere Bestst. zeigen, daß das Maximum des Koeffizienten β bei 20° zwischen 28 und 29% Ni, das Minimum bei $40\text{--}41\%$ Ni erreicht wird. Diese negativen Werte sind von praktischer Bedeutung, da sich infolgedessen Balanziers für Uhren aus Nickelstählen herstellen lassen, deren thermische Ausdehnung gleich Null ist. Es wird ferner der *Einfluß eines Zusatzes von Mn und von Cr auf die Ausdehnung der Nickelstahle* erörtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1450—53. [29/5.*])

MEYER.

René Bouchon, *Über die Anwendung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid in der Zuckerfabrikation*. Der Vf. gibt eine eingehende Schilderung der hauptsächlichsten Eigenschaften der fl. schwefligen S., ihrer Aufbewahrungs- und Verwendungsformen, der Art ihrer Anwendung und besonders ihrer Anwendung in der Zuckerfabrikation. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 28. 705—18. April. [4/4.*] Paris.)

BLOCH.

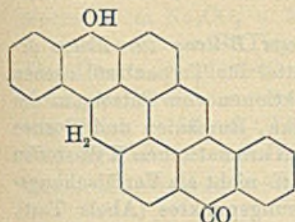
Georg Henne, *Etwas über das Verhältnis des Eiweißgehaltes zur Farbe und Auflösung des Mehlkörpers beim Grünmalz*. Bei Malzen aus zwei verschiedenen Gerstensorten zeigte sich, daß diejenigen Körner, die einen weißen Mehlkörper mit mehligter Auflösung besaßen, einen niedrigeren Eiweißgehalt in der Trockensubstanz aufwiesen als die grauen, schmierig gelösten. Dazu wird von der Redaktion bemerkt, daß sich die Erscheinung wohl einfach durch einen Unterschied im Stärkegehalt der Körner erklärt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 242. 20/5. St. Petersburg. Russ.-Bayr. Bierbrauerei-Ges. Bavaria.)

PINNER.

Hans Hof, *Über die Herstellung von Bleiweiß aus unreinem Bleisulfat*. Das früher (Chem.-Ztg. 34. 266; C. 1910. I. 1903) beschriebene Verf. läßt sich noch in folgender Weise verbessern: Das nach dem Mischen von sd. Chlormagnesiumend-lauge mit Kalkmilch beim Erkalten sich abscheidende Magnesiumoxychlorid läßt man nach Überführung in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zum Bleimagnesiumdoppelchlorid bis zur eintretenden alkal. Rk., d. h. bis zur quantitativen Überführung des Bleichlorids in Bleioxychlorid unter Rühren zuffießen; gesondert führt man ein gleiches Volumen Magnesiumhydroxydbrei durch Einleiten von CO_2 in Magnesiumcarbonat über. Das Bleioxychlorid setzt sich dann mit dem zugefügten Magnesiumcarbonat bei ca. 80° glatt zu einem basischen Carbonat um, welches eine merklich höhere Deckkraft als Kammerbleiweiß aufweist. (Chem.-Ztg. 35. 521. 16/5. Wansleben am See. Lab. des Kaliwerks Ver. Ernstthal.)

HÖHN.

R. Scholl, *Kolloidchemische und andere Beobachtungen an der Pyranthronküpe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 351; C. 1910. I. 929.) *Pyranthron* (*Indanthron-goldorange*) liefert mit heißem, alkal. Natriumhydrosulfit eine das Na-Salz des Tetrahydropyranthrons enthaltende, fuchsinrote Küpe, während man bei gewöhnlicher Temp. eine schwach gelbstichig kirschrote Küpe erhält. Diese Verschiedenheit ist nicht durch Ggw. von Dihydropyranthron (Formel nebenstehend) in der kirsch-



roten Küpe bedingt, da diese mit p-Brombenzoylchlorid nach dem Umkrystallisieren des Rohprod. dasselbe *Di-p-brombenzoyltetrahydropyranthron*, $C_{44}H_{24}O_4Br_2$, liefert wie die heiß dargest. Küpe; vielmehr ist die Differenz auf einen Gehalt der kalt dargest. Küpe an kolloidalem Pyranthron bedingt. Das Pyranthron wird durch den Vorgang des Verküpens bei gewöhnlicher Temp. zum größten Teil zwar reduziert, zu einem kleinen Teil aber ohne chemische Veränderung durch

eine Art Zerstäubung in fein disperse Form und kolloide Lsg. gebracht; in dieser Form tritt es mit einem Teil des fuchsinroten Küpensalzes zu einer Adsorptionsverbindung, bezw. einen „Kolloidkomplex“ zusammen und widersteht dann der Reduktion durch alkal. Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temp. — Das Lichtabsorptionsvermögen einer heiß bereiteten, fuchsinroten Pyranthronküpe geht beim Abkühlen auf 0°, auch in einer H-Atmosphäre, deutlich zurück.

Aus heiß oder kalt bereiteter Küpe erhaltene, nicht geseifte Pyranthronfärbungen weisen in trockenem Zustand dauernd ein röteres Orange auf als die kochend geseiften Färbungen. Diese Aufhellung der Farbe im kochenden Seifenbad ist ein Oxydationsvorgang, denn sie tritt auch ein, wenn man die gefärbten, nicht geseiften Garne 48 Stdn. bei Zimmertemp. in 1%ig. NaOH liegen läßt, die 1% Ferricyankalium enthält, während bei Abwesenheit von Ferricyankalium ca. 8 Tage und in reinem W. 8—14 Tage dafür nötig sind. Der dunkle Ton der nicht geseiften, bezw. oxydierten Färbungen ist höchstwahrscheinlich verursacht durch *Dihydropyranthron*, und zwar, wegen der Unveränderlichkeit der Färbungen gegen k. NaOH, in der pseudoaciden Form. — Aus der abgekühlten Hydrosulfitküpe durch verd. Essigsäure ausgefälltes Tetrahydropyranthron ist gelbrot und in NaOH fuchsinrot löslich; nach einigen Stunden wird es rotbraun und löst sich in sehr verd., h. ausgekochter NaOH nur noch zum kleinen Teil mit brauner Farbe und schwacher, dunkelbrauner Opalescenz. Die Lsg. wird beim Schütteln mit Luft gelb unter B. von Pyranthron, mit Na-Hydrosulfit fuchsinrot unter B. von Tetrahydropyranthron, enthält also offenbar *Dihydropyranthron*. Dieses verdankt seine Luftbeständigkeit auf der trocknen Faser im Gegensatz zu seiner Luftempfindlichkeit in Substanz jedenfalls dem Umstand, daß es auf der Faser als Adsorptionsverb. vorliegt. Die relative Beständigkeit des hydrierten Pyranthrons gegenüber den entsprechenden Prodd. aus Indanthron u. Flavanthron ist auf das Fehlen basischer Gruppen beim Pyranthron zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1448—52. 17/6. [20/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

A. und L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Zusammensetzung der zum Gebrauch in den Tropen bestimmten photographischen Entwickler*. Von alkalifreien Entwicklern ist der folgende sehr geeignet, indessen ist seine Haltbarkeit keine allzu große. 5 g Diaminophenol, 30 g wasserfreies Na_2SO_3 , 250 g Ammoniumsulfat, 3 g KBr, 1000 g W. Dieser Entwickler liefert bei 40° schleierfreie Bilder in 3 Min. Ein weiterer geeigneter Entwickler ist der folgende. 5 g Metochinon, 200 g wasserfreies Natriumsulfit, 2,5 g KBr und 1000 g W. Von alkal. Entwicklern leisten

folgende gute Dienste. 1. 1,5 g Metol, 1,5 g Hydrochinon, 200 g wasserfreies Natriumsulfit, 10 g wasserfreies Na_2CO_3 , 2,5 g KBr und 1000 g W. — 2. Lsg. A): 30 g Pyrogallol, 10 ccm technischer Disulfidlg., 1000 g W. Lsg. B): 75 g wasserfreies Na_2CO_3 , 37 g wasserfreies Na_2SO_3 , 45 ccm 10%ig. KBr-Lsg., 1000 g W. Beim Gebrauch ein Teil der Lsg. A mit 2 Tln. der Lsg. B zu mischen. Diese drei letzteren Entwickler sind haltbarer u. rufen nur einen ziemlich schwachen Schleier hervor. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 150—52. 7/5.) DÜSTERBEHN.

J. H. Coste und L. Myddelton Nash, *Ein weiterer Beitrag zur Frage der Terpentinselersatzmittel*. Als Ersatz- und Verfälschungsmittel für Terpentinel dienen hauptsächlich KW-stoffreiche bei ca. 210° siedende Fraktionen von Petroleum der verschiedensten Herkunft, von denen sich die in Amerika, Rumänien und Borneo gewonnenen Petroleum „spirits“ infolge ihres Reichtums an aromatischen KW-stoffen besonders gut eignen. Benzin u. Gasolin konnten von Vff. nicht als Verfälschungsmittel nachgewiesen werden. Die Best. des Entflammungspunktes (Abels Test), sowie die Schaumprobe sind sehr zu empfehlen. Ihre frühere Methode (The Analyst 35. 112; C. 1910. I. 1298) haben Vff. nachgeprüft, und in guter Übereinstimmung mit den Unterss. von MORRELL (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 241; C. 1910. I. 1389) gefunden. Die Methode eignet sich auch für quantitative Unterss. (The Analyst 36. 207—12. Mai. [5/4.*])

STEINHORST.

Georg Grasser, *Das Verhalten des Tannins gegen Eiweiß und Metallsalze*. Bei Einw. von Lsgg. von Eiweiß, Tannin und Metallsalzen aufeinander entstehen wasserunlösliche Doppelverbindungen. Vf. hat eine Anzahl solcher Rkk. qualitativ und quantitativ verfolgt. Verwendet wurden hierzu: 1. Getrocknetes Hühner-eiweiß (MERCK), in W. zu 20%ig. Lsg. gel.; 2. Galläpfelgerbsäure, chemisch rein (MERCK), in 20%ig. Lsg.; 3. Metallsalze in 20%ig. Lsg., u. zwar AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Fe_2Cl_6 , HgCl_2 , $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$, ZnSO_4 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Br, J (als KJ). Bei Herst. der Wismutnitratlg. wurden 30% NaCl zugefügt, um Abscheidung basischer Salze zu verhindern. Bei Verwendung von nur zwei dieser Reagenzien gibt Tanninlg. nur mit $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$ eine schwarze unl. Verb., Eiweißlg. mit AgNO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , ZnSO_4 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Br unl. Verbb. Fügt man nun zu Gemischen von Tannin und Metallsalz (mit Ausnahme des $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$) in Lsg. Eiweißlg. nach Bedarf, so entstehen verschiedenfarbige Ndd., die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade schnell und vollständig abscheiden. Nur beim AgNO_3 trat infolge teilweiser Zers. Schwarzfärbung ein. Beim $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$ muß umgekehrt das Gemisch der Eiweiß- und Salzlsg. durch Tannin gefällt werden. Die Prodd. sind in verd. Mineralsäuren unl., dagegen ist das V-, Hg-, Ag-, Br- und Jodsalt in NaOH l. Zur quantitativen Best. der Bestandteile wurden die Substanzen in molekularem Verhältnisse gemischt (Tannin als zweibasische S. in solcher Menge, daß sie der B. neutraler Tannate entsprach), und zwar:

9,6 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	+ 9,6 g Tannin	} + Eiweiß nach Bedarf
1,7 g AgNO_3	+ 1,6 g „	
3,2 g HgCl_2	+ 3,2 g „	
6,4 g Fe_2Cl_6	+ 9,6 g „	
1,2 g $\text{NH}_4\cdot\text{VO}_3$	+ 1,6 g „	
2,9 g ZnSO_4	+ 3,2 g „	
2,5 g CuSO_4	+ 3,2 g „	
3,3 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	+ 3,2 g „	
1,6 g Br	+ 3,2 g „	
2,6 g J	+ 3,2 g „	

Die Ndd. wurden mit W. gewaschen, zunächst im Dunkeln auf Fließpapier getrocknet und später während 6 Stdn. bei 100°. Zur *Best. des Ag, Pb, Bi, Hg und Zn* wurden 2 g der trockenen Substanz mit 8 g eines Gemisches gleicher Teile KNO_3 und Na_2CO_3 geschmolzen; die Schmelze wurde mit S. (bei Ag u. Pb HNO_3 , bei Bi, Hg und Zn HCl) gel., vom C abfiltriert und die weitere Best. wie üblich durchgeführt. Die Verbb. mit Cu, Fe und V wurden wie üblich verbrannt. Zur *Best. des Br und J* wurden 0,2 g Substanz mit 10 g eines Gemisches aus 1 Tl. wasserfreiem Na_2CO_3 u. 5 Tln. CaO gemischt, in einen Pt-Tiegel gebracht, dieser in einen größeren Pt-Tiegel mit der Öffnung nach unten gestellt, u. der im größeren Tiegel verbleibende freie Raum mit der gleichen Mischung ausgefüllt. Nach vorsichtigem Anwärmen wurde ziemlich stark erhitzt, mit verd. HNO_3 gel. u. weiter wie üblich verfahren. Der Eiweißgehalt wurde nach KJELDAHL bestimmt, der Tanningehalt aus der Differenz. Für die dargestellten Ndd. ergab sich die Zus.:

	Prozentgehalt an		
	Metall	Eiweiß	Tannin
Silbersalz	18	32	50
Wismutsalz	14	40	46
Quecksilbersalz	15	50	35
Zinksalz	10	48	42
Kupfersalz	9	50	41
Bleisalz	16	45	39
Eisensalz	5	60	35
Vanadinsalz	6	60	34
Bromsalz	15	21	64
Jodsalz	23	21	56

Bei Ersatz der Galläpfelgerbsäure durch verschiedene Gerbstoffe der üblichen Gerbmaterien ergaben sich nicht so große Unterschiede, daß sie zur qualitativen Unterscheidung der Gerbstoffe benutzt werden könnten (vgl. Collegium 1911. 46; C. 1911. I. 932). (Collegium 1911. 185—92. 20/5. 199—200. 27/5. [15/4.] Graz. Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 235429 vom 15/5. 1910. [10/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228422 vom 8/5. 1909; C. 1910. II. 1693.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung horizontaler oder annähernd horizontaler, zu Gasreaktionen dienender elektrischer Lichtbogen*. Von den gemäß dem Zus.-Patent 234591 (C. 1911. I. 1726) anzuwendenden, zwei sich oberhalb des Lichtbogens treffenden Gasströmen wird die eine Reihe ersetzt durch Flüssigkeitsströme oder durch Fäden eines metallenen Gitters.

Kl. 12i. Nr. 235669 vom 15/2. 1908. [19/6. 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 der Einw. von Stickstoff auszusetzende Gemenge von Aluminiumcarbid u. Aluminium (vgl. Pat. 235213; C. 1911.

II. 111) durch Erhitzung einer Mischung von Tonerde, Kohle u. einer oder mehreren Erdalkaliverbb. erhalten.

Kl. 12k. Nr. 235421 vom 13/10. 1908. [8/6. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen*. Es wurde gefunden, daß die Ammoniakbereitung aus den Elementen technisch durchführbar wird, wenn man das Gemenge aus Stickstoff u. Wasserstoff, welches zweckmäßig aus 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff besteht, unter dauerndem Druck kontinuierlich abwechselnd der katalytischen Ammoniakbildung bei höherer Temp. und der Ammoniakentziehung durch Absorption oder Kondensation bei niedriger Temp. unterwirft, unter jeweiligem Ersatz des zu Ammoniak verbundenen u. entfernten Anteils des Gases durch neue Stickstoff-Wasserstoffmischung, und hierbei die Anordnung so trifft, daß eine Wärmeübertragung von dem vom Katalysator abziehenden ammoniakhaltigen heißen Druckgas auf das wieder eintretende kältere ammoniakfreie Druckgas stattfindet. Die Gewinnung des Ammoniaks kann entweder durch Abkühlung u. Kondensation unmittelbar in flüssiger Form geschehen, oder sie kann durch Absorptionsmittel bewirkt werden, auch können beide Methoden verbunden werden in der Weise, daß man zunächst den leicht kondensierbaren Anteil des Ammoniaks durch Verflüssigung wegnimmt und dann den Rest mit einem Absorptionsmittel entfernt. In jedem Falle wird hierbei ohne Aufhebung des vorhandenen Druckes gearbeitet.

Kl. 12k. Nr. 235662 vom 18/4. 1909. [19/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200986 vom 31/3. 1907; C. 1908. II. 838.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Cyanamiden der Alkalien und Erdalkalien*. Es wurde gefunden, daß auch die Stickstoffverb. des Siliciums (Nitride und Carbidnitride) und des Aluminiums in glatter Rk. Cyanide oder Cyanamide der Alkalien oder Erdalkalien liefern, wenn man sie mit den Oxyden oder Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien oder Gemischen solcher in Ggw. von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen erhitzt. Hierbei wird im allgemeinen, um Stickstoffverluste zu vermeiden, die Temp. zweckmäßig nicht höher gesteigert, als zur Erzielung einer gleichmäßigen Schmelze erforderlich ist.

Kl. 12n. Nr. 235390 vom 3/12. 1908. [10/6. 1911].

(Die Priorität der schweiz. Anmeldung vom 13/12. 1907 ist anerkannt.)

Johannes Claude Antoine Meyer, Lyon, Frankr., *Verfahren zur Herstellung von körnigem, leicht abfiltrierbarem Schwefelzink*, gekennzeichnet durch die energische, innige Durchmischung, z. B. mittels Zerstäubung einer konz. Lsg. von mineral-sauren Zinksalzen in einer Atmosphäre von überschüssigem Schwefelwasserstoff.

Kl. 12o. Nr. 235356 vom 11/12. 1909. [9/6. 1911].

Les Etablissements Poulenc Frères und Ernest Fourneau, Paris, *Verfahren zur Darstellung der Quecksilberverbindungen von alkyldithiocarbaminessigsäuren Alkalien* der allgemeinen Formel $(\text{MeO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR} \cdot \text{CS} \cdot \text{S})_2 \text{Hg}$ (R = Alkyl, Me = Alkalimetall), dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Alkyldithiocarbaminessigsäureester des Quecksilbers mit Alkalien behandelt oder gelbes Quecksilberoxyd in den Alkalisalzen der Alkyldithiocarbaminessigsäuren der allgemeinen Formel $\text{MeO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{Me}$ (Me = Alkalimetall) auflöst und dann die erhaltenen Lsgg. mit A. versetzt. — Methylaminoessigsäureäthylester gibt in äth. Lsg. mit Schwefelkohlenstoff den *Dithiocarbaminessigsäureäthylester* in Form des Methylaminoessig-

säureäthylestersalzes, $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S \cdot NH_2(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Blättchen (aus einem Gemisch von Aceton mit Ä.); F. 70—71°, in W. und A. sl., in Aceton zll., in Ä. unl. Quecksilberchlorid erzeugt in der wss. Lsg. einen Nd. des Quecksilbersalzes, hellgelbes Pulver, in W. unl., in A. zl., Aceton l. Beim Auflösen in 30% ig. Natronlauge entsteht das Quecksilbernatriumdoppelsalz, das nach dem Fällen mit A. und Waschen mit Ä. ein nicht hygroskopisches, hellgelbes Pulver bildet; in W. sl.; enthält 35% Hg. Im Wasserbad erhitzt, färbt sich die Lsg. des Quecksilbernatriumdoppelsalzes langsam und wird fast schwarz, nachdem sie der Reihe nach verschiedene Färbungen angenommen hat, von Grünlichgelb bis Dunkelflaschengrün. Wenn die Lsg. eine dunkelgrüne Färbung erhalten hat, wird daraus mit A. ein grünes Pulver ausgefällt, welches 39% Quecksilber enthält und die Zus. $NaCO_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S \cdot Hg \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$ besitzt. Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so wird die Fl. fast schwarz. Verdampft man sie in einer Schale im Wasserbade bis zur Trockenheit, so hinterläßt die Fl. als Rückstand schwarze Blättchen, die aus *Quecksilbernatriumthioglykolat* bestehen. — Die Prodd. sollen therapeutisch, insbesondere für subcutane Einspritzungen, verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 235357 vom 19/5. 1910. [8/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Zimtsäureestern*, darin bestehend, daß man *Zimtsäure*, ihre Salze oder Derivate mit mehrwertigen Alkoholen oder ihren Derivaten verestert oder zimtsaure Salze mit den mehrwertigen Alkoholen entsprechenden Dihalogeniden und Wasser erhitzt. — *Zimtsäureglykolester* ist ein farb- u. geruchloses Öl, Kp_{11} 190—195°. — *Glycerinmonozimtsäureester* bildet eine gelbliche, ölige Fl., ll. in A., Ä. u. Chlf. Die Prodd. sind geruch- und reizlose Ersatzmittel des Perubalsams. Die Ester besitzen dem im Perubalsam enthaltenen Zimtsäurebenzylester gegenüber den Vorteil der größeren Löslichkeit, wodurch sie leichter von der Haut aufgenommen werden und besser wirken.

Kl. 12q. Nr. 235312 vom 11/1. 1910. [10/6. 1911].

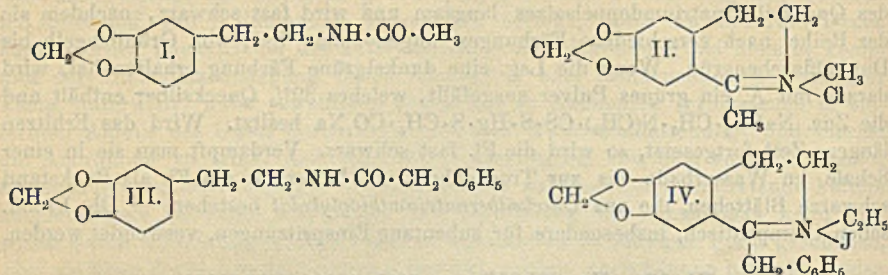
(Zus.-Pat. zu Nr. 218571 vom 26/6. 1908; C. 1910. I. 877.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*. Die Abänderung besteht darin, daß man an Stelle von Epichlorhydrin hier Äthylenoxyd, dessen Homologe oder Derivate auf α -Aminoanthrachinone oder deren Derivate einwirken läßt. — Man erhält so *N-Oxalkylaminoanthrachinone*, die beim Sulfieren Farbstoffe liefern. Die Patentschrift enthält eine Tabelle der Eigenschaften (Aussehen, Farbe der Lsg. in Pyridin, in konz. Schwefelsäure von 90° und in 65% ig. Oleum) von den Prodd. aus *1,4-Diaminoanthrachinon* + Äthylenoxyd, von *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* + Äthylenoxyd, von *1-Amino-2-methylantrachinon* + Äthylenoxyd, von *1,5-Diaminoanthrachinon* + Glycid, von *1-Aminoanthrachinon* + Äthylenoxyd u. von *1-Amino-4-methoxyanthrachinon* + Propylenoxyd.

Kl. 12p. Nr. 235358 vom 3/6. 1910. [9/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von in 1-Stellung alkylierten, aralkylierten oder arylierten Hydrastininen*, darin bestehend, daß man auf die Acylderivate des *Homopiperonylamins*, mit Ausnahme des Formylderivats, Kondensationsmittel einwirken läßt und die so erhaltenen Dihydroisochinolinbasen in ihre Halogenalkylate oder -aralkylate überführt. — *Acetylhomopiperonylamin* (I.) vom F. 101° (weiße Blättchen aus Toluol) gibt beim Erhitzen mit Toluol und Phosphorpentoxyd das *6,7-Methylendioxy-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin*, dessen Pikrat hellgelbe Krystalle, F. 232°, bildet. Das

Jodmethylat krystallisiert aus 50%ig. A. in gelben Blättern, F. 257°; seine wss. Lsg. liefert mit frisch gefälltem Chlorsilber das Chlormethylat (salzsaures *1-Methylhydrastinin* der Formel II.); es krystallisiert aus verd. Aceton in gelblichweißen, weichen, federförmigen Nadeln, F. etwa 232° (unscharf). — Das aus 6,7-Methylenedioxy-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin u. Benzylchlorid dargestellte Chlorbenzylat wird aus wss. Aceton in gelbbraunen Nadeln, F. 248°, erhalten. — Aus *Homopiperonylamin* und Phenacetylchlorid entsteht *Phenacetylhomopiperonylamin* (III.),



gelbe Nadeln (aus Toluol), F. 96°. Dieses liefert mit Phosphorpentoxyd beim Erhitzen mit Toluol das *6,7-Methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydroisochinolin*, das als freie Base ein dickes, gelbes, zähflüssiges Öl, Kp.₁₆ 240°, bildet; das Pikrat schm. bei 189—190°. Das Jodmethylat krystallisiert aus W. in gelben Nadeln, F. 252°. Das Chlormethylat (salzsaures *1-Benzylhydrastinin*) wird als gelbroter Firnis erhalten, in W. ll. — Das Jodäthylat (IV.) krystallisiert aus A. in Krusten derber gelber Krystalle, F. 214°. — *Benzylhomopiperonylamin* vom F. 122° liefert beim Erhitzen mit Toluol und Phosphoroxychlorid das *6,7-Methylenedioxy-1-phenyl-3,4-dihydroisochinolin*, das aus einer Mischung von Bzl. und Lg. in derben, fast farblosen Krystallen, F. 142—143°, erhalten wird. Das Jodmethylat bildet gelbe Nadeln, F. 241°. — Die Prodd. zeigen die wertvollen therapeutischen Eigenschaften des Hydrastinins (Gefäßkontraktion).

Kl. 12 q. Nr. 235391 vom 3/11. 1909. [10/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 213594 vom 5/2. 1908; C. 1909. II. 1097.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoxyaryllarsenoxyden*. Es hat sich gezeigt, daß die therapeutische Wirksamkeit der nach dem Hauptpat. erhältlichen Verbb. durch Einführung von Aminogruppen in den Benzolkern bedeutend gesteigert werden kann; zu solchen Aminoxyaryllarsenoxyden gelangt man durch Behandlung von Amino-derivaten der Oxyaryllarsensäuren mit schwachen Reduktionsmitteln, wie schweflige S., Jodwasserstoffsäure, Phenylhydrazin, Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Reduktion der gemäß Pat. 224953 (C. 1910. I. 701) erhältlichen *Aminoxyphenylarsinsäure* mit Jodkalium, verdünnter Schwefelsäure und schwefliger S. zu *Aminoxyphenylarsenoxyd*; in W. zl., in SS., Natronlauge und Methylalkohol ll., in Ä. wl., in Bzl. unl.

Kl. 12 q. Nr. 235430 vom 28/7. 1910. [10/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206456 vom 6/12. 1907; früheres Zus.-Pat. 216270; C. 1909. II. 2105.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenophenolen*. Es wurde gefunden, daß die Übertragung des durch das Hauptpat. geschützten Reduktionsverf. auf die Halogenderivate von Oxyaryllarsensäuren zu den Halogenderivaten der *Arsenophenole* führt, welche sich den

nicht halogenierten Arsenophenolen gegenüber dadurch auszeichnen, daß sie neutral-lösliche Alkalisalze bilden; außerdem tritt bei diesen Verbb. eine baktericide Wrkg. gegenüber Spirillen mehr hervor. — Die aus p-oxyphenylarsinsaurem Natrium und Natriumbromid, bezw. -hypobromidlauge dargestellten dihalogensubstituierten SS. sind krystallinische, in k. W. wl. Verbb.; in A., Methylalkohol, Aceton sind sie ll., dagegen unl. in Ä. und Chlf. Beim Erhitzen bis auf 260° werden sie nicht zers. — *p-Oxydijodphenylarsinsäure* ist ll. in Methylalkohol, wl. in Äthylalkohol, nur wl. in Aceton und Eg.; sie verändert sich nicht beim Erhitzen auf 260°, bei höherer Temp. zers. sie sich unter Abspaltung von Jod. — *Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajodarsenophenol* sind hellgelbe Pulver, in W. unl., in A., Ä. und in Alkalien l. Die entstehenden Natriumsalze sind mit neutraler Rk. in W. sl. Beim Erhitzen auf Temp. über 200° zersetzen sich die Arsenophenole.

Kl. 16. Nr. 235754 vom 16/6. 1909. [17/6. 1911].

Oscar Fredrik Carlson, Stockholm, *Verfahren zur Überführung von rohem Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) in ein nicht stäubendes, nicht kaustisches und somit auch als Kopfdüngemittel geeignetes Produkt*, dadurch gekennzeichnet, daß der rohe Kalkstickstoff mit Kohlensäure, mit oder ohne vorhergehende, gleichzeitige oder nachfolgende Behandlung mit einer geringeren Menge W. behandelt wird.

Kl. 17g. Nr. 235422 vom 22/12. 1908. [10/6. 1911].

L'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude, Paris, *Verfahren zur Zerlegung von Luft in ihre Bestandteile*. Die in der Maschine entspannte Luft wird in einer Rektifikationskolonne verflüssigt und zerlegt, und die Zerlegungsprodd. werden, bevor sie in den Wärmeaustauschern die ankommende komprimierte Luft abkühlen, dazu benutzt, aus Luft unter Druck die für den App. notwendige fl. Ergänzungsluft zu erzeugen.

Kl. 18b. Nr. 235461 vom 28/10. 1909. [12/6. 1911].

Th. Goldschmidt, Chemische Fabrik und Zinnhütte, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Erhöhung der Legierfähigkeit des Titans bei seiner Verwendung in Form von Ferrotitanlegierungen zum Reinigen von Stahl- und Gußeisenbädern*. Man kann eine an Titan höher prozentige Legierung mit gutem Erfolge benutzen, wenn man dieser Legierung als dritte Komponente Aluminium hinzufügt, also eine Eisentitanaluminiumlegierung verwendet. Durch die Verwendung einer solchen höher prozentigen Titanlegierung gelingt die Reinigung von Stahl- u. Gußeisenbädern (durch Bindung des Stickstoffs, Desoxydation, Entfernung des Schwefels etc.) viel leichter und schneller als bei Anwendung einer 10—15%ig. Legierung.

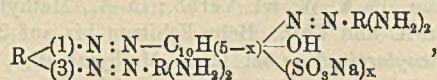
Kl. 21r. Nr. 235618 vom 7/4. 1910. [15/6. 1911].

Johannes Schilling, Grunewald b. Berlin, *Material zum Kitten der Fäden in Metallfadenlampen*. Es wird Wolframmetall oder ein ähnliches pulverförmiges Metall verwendet, das mit Ammoniak, Ammoniaklösung oder Ammoniakulfid in plastische oder Breiform übergeführt ist.

Kl. 22a. Nr. 235591 vom 23/3. 1909. [16/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen*. Durch Einschlebung eines Moleküls einer Aminonaphtholsulfosäure in das Molekül des Bismarkbrauns entstehen wertvolle braune Trisazofarbstoffe, die auf Baumwolle direkt ohne Beizen ziehen, trotzdem sie sich nicht von einem Tetrazopara-, sondern von einem Tetrazometaphenylendiamin ableiten. Die Prodd. zeichnen sich durch große Ergiebigkeit u. durch gute Echt-

heit gegen Säuren und Alkalien aus. Sie haben die wertvolle Eigenschaft, auf der Faser oder in Substanz sich noch mit Diazoverbb. vereinigen zu können, wodurch eine weitere Vertiefung der Nuance eintritt und sehr waschechte Färbungen erhalten werden. Die Prodd. haben die allgemeine Formel:



wobei R die Reste von Benzolderivaten, die Sulfogruppen oder Carboxylgruppen enthalten können, bedeutet.

Kl. 22c. Nr. 235531 vom 16/9. 1910. [10/6. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Galloxyanine. Es wurde gefunden, daß Galloxyanine beim Erhitzen mit Dioxyweinsäure leicht in Kondensationsprodukte übergeführt werden können. An Stelle von Dioxyweinsäure kann man auch ihre Salze benutzen, wenn man bei Ggw. von S. arbeitet; die S. kann auch in Form eines Galloxyaninsalzes eingeführt werden. Es hat sich ferner gezeigt, daß man die Dioxyweinsäure zunächst durch Erhitzen für sich in bekannter Weise in Tartronsäure überführen und diese dann mit den Galloxyaninen kondensieren kann. Als Galloxyanine können sämtliche Galloxyaninfarbstoffe, sowie ihre Substitutionsprodd. und Derivate u. die Leukoverbb. derselben Verwendung finden. Man kann in Abwesenheit oder in Ggw. von S. arbeiten. Die Kondensationsprodd. entstehen als Leukokörper und haben vor den gewöhnlichen Leukogalloxyaninen, die durch Einw. von Reduktionsmitteln auf Galloxyanine erhalten werden, den Vorteil, daß sie bedeutend leichter l. sind und sich infolgedessen für Druckereizwecke ganz besonders eignen. Die Farbstoffe, die man aus den Leukokörpern durch Oxydation mit Luft oder einem anderen Oxydationsmittel erhält, färben vorgebeizte Wolle in blauerer Tönen an als die entsprechenden Ausgangsprodukte.

Kl. 22f. Nr. 235437 vom 23/9. 1910. [14/6. 1911].

Gaston Leroy, Orleans, Loiret, Frankreich, Einrichtung zur Herstellung von Ultramarin. Die Kammerwände des Ofens bestehen aus porösen Steinen, die in bekannter Weise dadurch hergestellt werden, daß die Mischung eines feuerfesten, erdigen Stoffes mit Holzspänen einer solchen Temp. ausgesetzt wird, daß die Holzteilchen ausgeglüht werden.

Kl. 22f. Nr. 235495 vom 5/6. 1910. [10/6. 1911].

Ludwig Weiss, Barmen-Rittershausen, Herstellung weißer Farben und Lacke. Als Farbpigmente werden Zirkonoxyd oder Zirkonsalze verwendet. Es kommen in Betracht Zirkonsilicat, die basischen Zirkoncarbonate, die Zirkonphosphate und das basische Sulfit. Diese Verbb. zeigen eine genügend rein weiße, selbst bei den höchsten Temp. beständige Farbe. Die mit dem Zirkonweiß hergestellten Anstriche behalten ihren rein weißen Ton dauernd, besitzen gute Deckkraft und ausreichende Leuchtkraft.

Kl. 22i. Nr. 235592 vom 12/3. 1909. [19/6. 1911].

Carl Stiepel, Hannover, Verfahren zur Vorbereitung von chromgarem Leder für die Leimbereitung, dadurch gekennzeichnet, daß das chromgare Leder zuerst mit einem Alkalicarbonat und dann nach dem Auswaschen mit einer S. behandelt und dadurch entgerbt wird.

Kl. 26 a. Nr. 235474 vom 15/2. 1910. [13/6. 1911].

Blangaspatentgesellschaft m. b. H., Augsburg, *Verfahren zur Destillation oder Vergasung von Rohpetroleum, Öl, Teer und anderen flüssigen Brennstoffen in einem periodisch warm zu blasenden Generator*, dadurch gekennzeichnet, daß das Warmblasen des App., von der Seite der Austrittsstelle der Verbrennungsgase aus beginnend, in rückläufiger Weise bis zur Anblasestelle betätigt wird, um auf diese Weise das Entweichen lästiger Dämpfe beim Beginn des Warmblasens zu vermeiden und durch Einschränkung oder Wegfall der Periode der Nachdestillation, bezw. des Nachgasens die Zeitdauer des geschlossenen Arbeitsprozesses abzukürzen u. die Anwendung niedriger Arbeitstemp. überhaupt praktisch möglich zu machen. Das Verf. ermöglicht, den geschlossenen Arbeitsprozeß durch beliebige Einschränkung oder vollständige Ausschaltung der Nachdestillation, bezw. Nachgasung in einem kürzeren Zeitraum durchzuführen und auch stark bituminöse Öle oder Teer und selbst diese bei niedrigen Temp. zu vergasen oder auch die nasse Dest. z. B. von Teer, Rohpetroleum und anderen Flüssigkeitsgemischen zum Zwecke der Fraktionierung oder Rektifikation in einem Generator vorzunehmen.

Kl. 29 b. Nr. 235366 vom 23/7. 1910. [12/6. 1911].

Rudolf Hömberg, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösung durch Fällen mit Ätzalkalilauge*. Es hat sich gezeigt, daß man besonders wertvolle Prodd. dann erhält, wenn man der ätzalkal. Fällflüssigkeit noch Kolloide hinzufügt, die durch die Fällflüssigkeit selbst nicht gefällt werden. Solche Kolloide sind z. B. Albumine, Eiweißstoffe, Leim u. dgl., die zweckmäßig durch Behandlung mit Fermenten derart abgebaut sind, daß durch die Fällflüssigkeiten keine oder nur teilweise Fällung erfolgt.

Kl. 29 b. Nr. 235476 vom 19/6. 1910. [12/6. 1911].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupfers aus den Waschwässern bei der Herstellung von künstlichen Cellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*, darin bestehend, daß die Waschwässer nach Abdestillation des Ammoniaks und genügender Verdünnung mit kleinen Mengen eines Kolloids, wie Stärke, versetzt werden, wonach das zusammengeballte Kupferoxydagma durch einfaches Dekantieren von der alkal. Fl. getrennt werden kann.

Kl. 39 b. Nr. 235423 vom 30/9. 1909. [10/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz*, darin bestehend, daß man Erythren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erwärmt. Es wird z. B. eine Lsg. von Erythren in Bzl. 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Durchleiten von Wasserdampf wird darauf das Bzl., sowie etwa entstehende Nebenprodd. abgetrieben. Es hinterbleibt eine elastische, dem natürlichen Kautschuk sehr ähnliche Substanz. Man kann auch verflüssigtes Erythren 4 Tage lang im Autoklaven auf 90—100° erhitzen. Das nicht polymerisierte Erythren wird abdestilliert und der Rückstand sodann im Vakuum auf dem Wasserbade (zuletzt auf dem sd. Wasserbade) noch einige Zeit erwärmt. Es destilliert eine der Terpenreihe angehörende Fl. über, während eine elastische, dem Kautschuk sehr ähnliche M. hinterbleibt.

Kl. 39 b. Nr. 235686 vom 28/12. 1909. [19/6. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung dem Kautschuk nahestehender Substanzen*, darin bestehend, daß man Sub-

stanzen vom Typus: $\text{>C}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{:C}<$ bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind (mit Ausnahme des Erythrens, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ Isoprens und des β,γ -Dimethylbutadiens), mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Substanzen erwärmt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von α -Methylbutadien, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$, von α,α -Dimethylbutadien, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$, u. des Erythrenderivats der nebenstehenden Formel.

Kl. 39b. Nr. 235594 vom 24/11. 1908. [12/6. 1911].

Dr. Alexander & Posnansky, Cöpenick b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung geformter Gegenstände aus Faktis*, darin bestehend, daß man die Einw. von Schwefel oder Chlorschwefel auf fette Öle durch Abkühlung unterbricht, sobald die M. in einen plastischen, knetbaren oder mehr oder minder zähflüssigen Zustand übergegangen ist, aus der M. allein oder nach Mischung mit anderen Stoffen Gegenstände formt u. dann die Faktisbildung bei höherer Temp. vor sich gehen läßt.

Kl. 42h. Nr. 235185 vom 8/9. 1910. [1/6. 1911].

Hermann Viertel, Lichtenberg b. Berlin, *Einrichtung zur spektralanalytischen Untersuchung mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens*. Eine durch einen Synchronmotor angetriebene, mit einem Spalt versehene Blende ist zwischen dem Wechselstromlichtbogen und dem Spalt des Spektralapparats angeordnet. Die Lage des mit der Blende rotierenden Spaltes wird so geregelt, daß nur aus den Lichtbogenphasen in der Nähe der Null-lage Licht zu dem Spektralapparat gelangt. Es werden so die störenden hellen Linien des Kohlenstoffs, bezw. der Kohlenstoffverb. zum Verschwinden gebracht, während die Hauptlinien der meisten anderen Stoffe noch klar erkennbar bleiben.

Bibliographie.

- Jahrbuch der Organischen Chemie**, bearbeitet von **J. Schmidt**. Jahrgang IV. Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1910. Stuttgart 1911. gr. 8. XVIII und 512 SS. Mark 15.
- Jahrg. I—III (1907—1909). 1908—1910. 412, 462 und 489 SS. Mark 39.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften**. Begründet von **J. Liebig** und **H. Kopp**, herausgegeben von **J. Troeger** u. **E. Baur**. Für 1909 (8—10 Hefte). Heft 1. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil: S. 1—240. Mark 12.
- Lambling, E.**, Précis de Biochimie. Paris 1911. 12. 623 pg. Mark 6,60.
- Lebbin, G.**, Allgemeine Nahrungsmittelkunde. Hand-, Lehr- u. Nachschlagebuch. Berlin 1911. etwa 560 SS. mit Abbildungen. Mark 12,50.
- Mouren, C.**, Notions fondamentales de Chimie Organique. 3. édition. Paris 1910. 8. 360 pg. Mark 7.
- Neuner, F. C.**, Bericht über die Fortschritte der Gerbereichemie in den Jahren 1908—1910. Dresden 1911. 8. Mark 1,20.
- Ost, H.**, Lehrbuch der Chemischen Technologie. 7., vollständig umgearbeitete Auflage. Hannover 1911. gr. 8. mit Tafeln u. Figuren. Mark 15.

Schluß der Redaktion: den 3. Juli 1911.