

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 7.

16. August.

Apparate.

W. M. Thornton jr., *Ein Heizapparat für Platintiegel*. Der App. besteht aus einem Reinnickeltiegel, in dem der Pt-Tiegel mittels eines Drahtdreiecks hohl aufgestellt wird und so allmählicher erhitzt werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 419—20. Juni. Univ. of Virginia. Virg. Geol. Survey.) PINNER.

Franz Fischer und Erich Tiede, *Ein für chemische Zwecke geeigneter elektrischer Wolframwiderstandsofen*. Der S. 435 erwähnte elektrische Heizkörper hat den Übelstand, daß der Pt-Draht sich mit Sn legiert und dann durchschmilzt. Ein auf Grund dieser Erfahrung konstruierter App. (Fig. im Orig.) ist nach dem gleichen Prinzip wie früher angeordnet. Als Heizkörper verwendete man elektrisch erhitzte Eisenblechzylinder und für besonders hohe Temp. Rohre aus Wolfram (F. 3000°); die das Rohr haltenden kupfernen Polschuhe sind wassergekühlt; gearbeitet wurde bei 8, 4, bzw. 2 Volt mit Strömen von 450, 850, bzw. 1700 Amp. Das Fe des Heizkörpers bildete an der gekühlten Glaswandung des evakuierten Destillierapp. einen starken Eisenspiegel. — In das Wolframrohr (8 cm lang, 1,6 cm Durchmesser, 3 mm Wandstärke) wurde zur Aufnahme des für die Substanz bestimmten Magnesia-tiegelchens eine Höhlung gebohrt. Mit der Vorrichtung gelang es, 1,5 g Sn in 5 Min. quantitativ vom Boden des Tiegels wegzudestillieren. Die Hauptmenge setzte sich in kleinen, silberweißen Kügelchen, oder grau, schwammig auf den Rand des Tiegels; an der gekühlten Glaswand setzte sich ein reichlicher schwarzer Metallspiegel von fein verteiltem Sn ab. Die Strahlung des Wolframrohres war so stark, daß man erst, nachdem das Rohr auf Rotglut abgekühlt war, das Vorhandensein eines dichten schwarzen Metallspiegels auf der Glaswand bemerkte, die Wärmestrahlung so groß, daß man die Hand nur kurze Zeit der wasserumflossenen Gefäßwand nähern konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1717—20. 8/7. [10/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Francis A. J. Fitzgerald, *Ein elektrischer Ofen zum Zinkschmelzen*. Es wird ein elektrischer Ofen beschrieben, welcher bei der Ausführung der Zinkdarst. aus Blende in einem Bade von Ferrioxyd und Eisensulfid nach dem Imbertprozeß (Amerik. Patent 875 589) zur Verwendung gelangt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 417—19. Juni. Niagara Falls, N. Y.) BLOCH.

W. J. de Haas, *Isothermen von zweiatomigen Gasen und ihren binären Mischungen*. VIII. Kontrollbestimmungen mit dem Volumenometer. Vf. teilt die Ergebnisse einer Nachprüfung des bei früheren Bestst. über die *Zusammendrückbarkeit von Wasserstoffdämpfen* benutzten *Volumenometers* mit. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1468—69. 10/5. [28/4.*] Leiden. Naturw. Lab.) GROSCHUFF.

D. Wennmann, Neuer Schwefelbestimmungsapparat. Bei dem ohne jede Schlauchverbindung hergestellten Apparat zur Best. von Schwefel in Eisen und Stahl (Fig. 10) dient das Absorptionsgefäß zugleich als Kühlgefäß, u. die Absorptionsfl. wird zum Kühlen verwendet. Der App. wird durch eine vorn offene Ringklemme gehalten und bleibt beim Wegnehmen des Kolbens auf dem erweiterten Rand des Kühlers hängen. Man bringt 5 g in den Lösungskolben, füllt das Absorptionsgefäß mit 60 cem KOH (100 g KOH + 1000 g H₂O), läßt 100 cem HCl (1 : 1) durch den Scheidetrichter einfließen u. dreht den Hahn zu. Die aufsteigenden H₂S-Dämpfe treten nach Abkühlung im ersten Kugelrohr an das an der Seite angebrachte Kugelrohr und werden in der im Absorptionsgefäß befindlichen Kalilauge aufgefangen. Beim Eisen ist der Vorgang zu Ende, sobald die Gasentw. aufhört, und das Kühlgefäß heiß zu werden beginnt. Beim Stahl ist so lange zu warten, bis alle Späne gelöst sind (möglichst starke Flamme!). Schließlich läßt man durch Drehen des Hahns am Scheidetrichter die Absorptionsfl. in einen Kolben abfließen. Man säuert die Lsg. mit 50 cem H₂SO₄ (1 : 3) an, gibt 1 cem Stärkelsg. zu (800 cem H₂O + 10 g Stärke + 200 cem obiger KOH) und titriert mit Jodlsg. (3,91 g J + 20 g KJ + 1000 cem H₂O). 1 cem der Lsg. entspricht 0,05% S. Die Ausführung dauert etwa 20 Minuten. — Der App. wird nebst Halter geliefert von C. MÜLLER sen., Oberweißbach (Thüringen). (Chem.-Ztg. 35. 596. 3/6.)

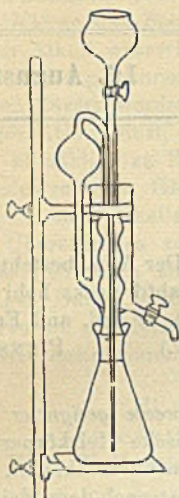


Fig. 10.

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, Eine neue Methode chemischer Analyse. Die nach der früher beschriebenen (vgl. Philos. Magazine [6] 21. 225; C. 1911. I. 948) photographischen Methode erhaltenen Kurven gestatten, die Zahl der in einem Gas anwesenden Arten von „Trägern“ zu ermitteln; aus den Dimensionen dieser Kurven läßt sich auch das *Atomgewicht* des Trägers berechnen u. seine Natur dadurch feststellen. Photographiert man z. B. das positive Strahlenspektrum für atmosphärischen Stickstoff einerseits, für Stickstoff, der aus N-haltigen Verb. erhalten wird, andererseits, so findet man, daß das erstere Spektrum eine Linie enthält, die im anderen Spektrum fehlt, und daß der Wert von m/e für diese Linie 40-mal so groß ist wie der für ein Wasserstoffatom; daraus läßt sich schließen, daß der atmosphärische Stickstoff im Gegensatz zum „reinen“ Stickstoff ein Element vom At.-Gew. 40 enthält (Argon). Man kann nach dieser Methode das *Atomgewicht einer gasförmigen Substanz* mit einer Genauigkeit von 1% ermitteln, ohne daß hierzu mehr als $1/100$ mg der Substanz erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, daß sie unabhängig von der Reinheit des Materials ist. Da die Strahlen innerhalb weniger als einer Millionstel Sekunde nach ihrer Entstehung registriert werden, so eröffnet sich hier die Möglichkeit, bei chemischen Rkk. in der Entladungsröhre die Existenz intermediär entstehender Verb. nachzuweisen.

Verschiedene vom Vf. mitgeteilte Beispiele von derartigen Photogrammen von positiven Strahlenspektren zeigen, daß ein Gas, durch welches eine elektrische Entladung geht, ein sehr komplexes System darstellt. Geht z. B. eine elektrische Entladung durch *Sauerstoff*, so ist dieser in folgenden Zuständen vorhanden: 1. Gewöhnlicher molekularer Sauerstoff, O₂; 2. neutrale Sauerstoffatome, O; 3. Sauer-

stoffatome mit einer positiven Ladung, O_+ ; 4. Sauerstoffatome mit 2 positiven Ladungen, O_{++} ; 5. Sauerstoffatome mit einer negativen Ladung, O_- ; 6. Sauerstoffmoleküle mit einer positiven Ladung, O_{2+} ; 7. Ozon mit einer positiven Ladung, O_{3+} ; O_6 mit einer positiven Ladung, O_{6+} ; ferner freie negative Korpuskeln. Im Wasserstoff finden sich H , H_2 , H_+ , H_- , H_{2+} ; im Stickstoff N , N_2 , N_+ , N_{++} , N_{2+} ; Kohlenstoff kommt vor als C_+ , C_{++} , C_- ; Chlor als Cl , Cl_2 , Cl_+ , Cl_{++} , Cl_- ; Quecksilber als Hg , Hg_+ , Hg_{++} und wahrscheinlich Hg_{+++} .

Die im Anschluß hieran entwickelten Anschauungen über den *Mechanismus chemischer Verbindungen* lassen sich auszugswise nicht wiedergeben; im wesentlichen beziehen sie sich auf das Zusammentreffen von Partikeln mit negativen Ladungen. (Chem. News. 103. 265—68. 9/6.) BUGGE.

C. Dieterici, *Zur Theorie der Zustandsgleichung*. Die VAN DER WAALSSche Gleichung ist bekanntlich nur als grobe Näherungsformel aufzufassen, worauf auch VAN DER WAALS selbst gelegentlich seines Nobelvortrages hingewiesen hat. Mit Hilfe von Betrachtungen, die im wesentlichen auf CLAUSIUS zurückgehen, hat der

Vf. und andere früher die Gleichung:
$$p = \frac{RT}{v} e^{-\frac{1}{2} \frac{ms^2}{RT}}$$
 abgeleitet. Hier bedeutet $\frac{1}{2}ms^2$ die Energie, die eine Molekel beim Durchbruch durch die Grenzschicht Flüssigkeit—Gas verliert. Der Vf. zeigt in ausführlicher Weise, daß diese Form der Zustandsgleichung sowohl mit den Forderungen der Thermodynamik wie mit den Ergebnissen des Experimentes, besonders unter Berücksichtigung der zahlreichen Verss. von YOUNG im Einklang steht. Die theoretische Ableitung der Größe $\frac{1}{2}ms^2$ wird aber noch große Schwierigkeiten machen; sie ist nur möglich, wenn man bestimmte Annahmen über die Umwandlung der inneren Energie der Flüssigkeitsmolekeln in kinetische Energie der Gasmolekeln macht. Vorläufig fehlt es noch an Verss., dieses Problem zu lösen. (Ann. der Physik [4] 35. 220—42. 29/6. [17/4.] Kiel.) SACKUR.

Eugène Fouard, *Untersuchungen über eine Methode zur Herstellung semipermeabler Membranen und ihre Anwendung auf die Messung von Molekulargewichten mittels des osmotischen Druckes*. Im wesentlichen schon referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 519; C. 1911. I. 1340. — Nachzutragen ist folgendes: Die nach der Methode des Vfs. durch direkte Best. des osmotischen Druckes ermittelten *Molekulargewichte* sind immer kleiner, als sie theoretisch sein müßten. Diese regelmäßig auftretende Differenz ist nicht auf eine Unvollkommenheit der Membran zurückzuführen, sondern hat eine allgemeine, in der Struktur der Lsgg. begründete liegende Ursache. Die VAN'T HOFFsche Formel $pv = RT$ ist auf wahre Lsgg. nicht anwendbar u. muß durch einen auf p bezüglichen Korrektionsausdruck präzisiert werden. Es gelingt, die erwähnte Unstimmigkeit zum Verschwinden zu bringen, wenn man eine Methode anwendet, die darin besteht, daß man den osmotischen Druck der zu untersuchenden Lsg. mit einem anderen osmotischen Druck ins Gleichgewicht bringt, der auf der anderen Seite der Membran von der Lsg. eines bekannten Körpers ausgeübt wird. Man führt in die osmotische Zelle die Lsg. (bekannten Gehaltes) der Substanz ein, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll. Die Zelle ist durch einen Stopfen geschlossen, der ein Capillarrohr von $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ mm Durchmesser und 10—20 cm Länge trägt, das von der Öffnung des Osmometers an gebogen ist; die überschüssige Lsg. tritt durch die Öffnung dieses Capillarrohres aus. Dieser App. wird in die äußere Vergleichslsg. (besonders eignet sich hierzu Saccharose) getaucht. Ist die Saccharoselsg. konzentrierter als die Lsg. in der Zelle, so gibt man W. zur äußeren Lsg., bis die

Meniscusstellung das Gleichgewicht anzeigt. Thermometerablesungen sind, wenn die Laboratoriumstemp. keinen plötzlichen Schwankungen unterworfen ist, nicht nötig. Hat man durch polarimetrische Best. den Titer der Saccharoselsg. ermittelt, so läßt sich das gewünschte Molekulargewicht leicht berechnen, da beide Lsgg. dann äquimolekular und ihre Molekulargewichte infolgedessen ihren Gleichgewichtskonzentrationen proportional sind. Folgende Resultate wurden z. B. erhalten (die Zahlen in Klammern sind die theoretischen Werte): *Lactose* 359,5 (360), *Glucosehydrat* 199,0 (198), *Mannit* 183,2 (182,2), *Asparagin* 136 (132,2), *Chinintartrat* 474 (474,0). Genaue Resultate werden nur dann erhalten, wenn man die Membran vor jedesmaligem Gebrauch gründlich mit destilliertem W. wäscht u. die zu untersuchende Lsg. ca. 48 Stdn. in der Zelle läßt; es empfiehlt sich, während dieser Zeit die innere Lsg. ein- oder zweimal zu erneuern oder nach der Messung die Konzentration der inneren Lsg. zu kontrollieren. Dies ist deshalb nötig, weil bei der zunächst stattfindenden „Formierung“ der Membran ein kleiner Teil der gel. Moleküle der Lsg. dadurch entzogen wird, daß er in das die Zwischenräume in der Membran ausfüllende reine Wasser diffundiert. Im allgemeinen eignet sich die Methode nur zur Best. der Molekulargewichte von Salzen in wss. Lsg. Liegen Säuren oder Basen vor, so führt man diese Substanzen besser in Salze, bezw. Ester über, deren zweite Komponente bekannt ist und in Lsg. keine merkliche hydrolytische oder elektrolytische Dissoziation erfährt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 637—46. 5/7. [18/5.])
BUGGE.

H. N. Morse, W. W. Holland, E. G. Zies, C. N. Myers, W. M. Clark und E. E. Gill, *Die Beziehung von osmotischem Druck zur Temperatur*. Teil V. *Die Messungen*. (Vgl. S. 256.) Eine sehr große Anzahl Messungen des osmotischen Druckes von Zuckerlsgg. bei verschiedenen Konzentrationen und Temp. zeigt, daß mit Ausnahme der 0,1-n. Lsg. bei 0° alle Lsgg. von 0,1—1,0 Grammolekülgewicht Rohrzucker in 1000 g W. zwischen 0 und 25° dem GAY-LUSSACSchen Gesetze, angewandt auf den osmotischen Druck, folgen; das Verhältnis von osmotischem Druck zum Gasdruck ist konstant. Ein Grund für das Abweichen der 0,1%ig. Lsg. bei 0° vom Gesetz kann nicht angegeben werden. Auf einen experimentellen Irrtum läßt es sich jedenfalls nicht zurückführen. (Amer. Chem. Journ. 45. 554 bis 603. Juni. [31/3.] JOHNS HOPKINS Univ.)
LEIMBACH.

Jacques Duclaux und E. Wollman, *Osmotischer Druck von Kolloiden*. Der osmotische Druck kolloidaler Lösungen ist im allgemeinen der Konzentration und damit der Anzahl der Mizellen nicht proportional. Da die Abweichungen des osmotischen Druckes vom BOYLE-MARIOTTESchen Gesetze auch bei sehr verdünnten kolloidalen Lsgg. auftreten, ist eine Korrektur nach VAN DER WAALS nicht anzubringen. Bei kolloidalen Lsgg. von Nitrocellulose in Aceton wuchs der osmotische Druck P von 0,62 auf 963, wenn die Konzentration c von 1,16 auf 141 stieg, und der Quotient: $\frac{P}{c}$ von 0,53 auf 6,83. Diese Veränderung des osmotischen Druckes ist eine Erscheinung, die nur den kolloidalen Lsgg. zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1580—83. [6/6.*])
MEYER.

Paul Bary, *Über osmotische Erscheinungen in nichtleitenden Systemen*. (Vgl. S. 122.) Die kolloidalen Lsgg. lassen sich als Suspensionen von fest-flüssigen Mizellen im Lösungsmittel betrachten. Der Flüssigkeitsaustausch aus dem Innern der Mizellen nach der Umgebung erfolgt durch Osmose. Die kolloidalen Stoffe verhalten sich den Fl. gegenüber wie osmotische Membranen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1766—67. [19/6.*])
MEYER.

E. Lenk und H. Brach, *Konzentrische Schichtungen im Filtrierpapier*. Nach den Verss. der Vff. zeigen alle Rkk., die Ndd. geben, in Filtrierpapier (Löschkarton) konzentrische Schichtungen, wenn dieses mit einer Reaktionskomponente getränkt und die andere Komponente aufgetropft wird. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 325—26. Juni. [22/4.] Wien.) GROSCHUFF.

G. Lockemann und M. Paucke, *Über die Adsorption von Arsen durch Aluminium- und Eisenhydroxyd*. (Vgl. LOCKEMANN, Ztschr. f. angew. Ch. 18. 416; C. 1905. I. 1336.) Nach Verss. der Vff. ist die Adsorption des Arsens (aus wss. Natriumarsenit-, bezw. -arseniatlag.) durch *Eiweiß* (Hühnereiweiß, Rinderblutserum), *Kohle* (Tierkohle, Präparat „Makanit“ der Ceresinfabrik vorm. UJHELY in Stokkerau bei Wien) bedeutend geringer als durch Eisenhydroxyd und stets auch bei kleinen As-Mengen unvollständig. — *Aluminiumhydroxyd* in sehr großem Überschuß adsorbiert beim Füllen mit NH_3 (in der Hitze besser als in der Kälte) As bis zu 0,02 mg in 100 ccm vollständig. — *Eisenhydroxyd* adsorbiert beim Füllen, am besten mit NH_3 in der Kälte und in möglichst geringem Überschuß (bei Fällung mit KOH oder NaOH ist die Adsorptionswrkg. bedeutend herabgesetzt), bis etwa 10 mg As in 100 ccm quantitativ. Bei höherem As-Gehalt steigt die Adsorption mit wachsenden Eisenhydroxydmengen bis zu einer gewissen Grenze u. nimmt dann auch bei großer Vermehrung des Hydroxyds nicht mehr erheblich zu; der in der Lsg. verbleibende As-Rest läßt sich nach dem Filtrieren durch wenig Eisenhydroxyd entfernen. Die Adsorption der überwiegend größten As-Mengen aus der Lsg. nennen Vff. „*Totaladsorption*“. Die Totaladsorption des As durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verläuft nach der Formel $E = \beta A^p$, worin E mg $\text{Fe}(\text{OH})_3$, A mg As in 100 ccm bedeutet, β für 0° 62, 25° 80 und 80° 120 ist und $p = 0,6$. Diese Formel läßt sich mit der allgemeinen Adsorptionsformel in Beziehung bringen und sogar aus derselben ableiten, wenn man statt der Endkonzentration c die Anfangskonzentration a einsetzt. Die Adsorptionsformel geht dann über in $x/m = \gamma \cdot a^q$, woraus für $x = a$ (Totaladsorption) die obige Formel folgt. Letztere Formel läßt sich ferner mit der λ -Formel von FREUNDLICH („Capillarchemie“, Leipzig 1909, S. 149) in Zusammenhang bringen. Die Verss. von BILTZ und BEHRE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3138; C. 1904. II. 1195) stehen mit denen der Vff. ebenfalls in Einklang. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 273—88. Juni. [9/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Berlin. Chem. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankheiten.) GROSCHUFF.

C. Barns, *Über den Gang der Luft durch eine Wasserwand*. Vf. beobachtete, daß der *kartesische Schwimmer* im Laufe der Jahre allmählich immer schwerer wurde, und hat Verss. mit einem App. nach dem Prinzip dieses Schwimmers angesetzt, um die Wanderung der Luft u. anderer Gase, sowie auch von Fl. durch das W. zu studieren. Zunächst werden Berechnungen über die Wanderung der Luft mitgeteilt, bezüglich deren Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 288—91. Juni. [5/3.] Providence, U. S. A. BROWN-UNIV.) GROSCHUFF.

L. G. Winston, *Elektrische Induktion bei chemischen Reaktionen*. Es soll die Aufmerksamkeit auf die Rolle gelenkt werden, welche die elektrostatische Induktion bei chemischen Rkk. spielt. Verstanden ist darunter die gegenseitige Anziehung und Abstoßung gleicher und ungleicher elektrischer Ladungen. Vor allem wird von diesem Standpunkt aus die Fähigkeit des C-Atoms betrachtet, homologe Verbb. zu bilden, ebenso das tautomere Verhalten gewisser chemischer Verbb. Schließlich werden noch bestimmte Sätze über die Funktion eines Katalysators aufgestellt.

Einzelheiten im Original. (Amer. Chem. Journ. 45. 547—53. Juni. [März.] JOHNS HOPKINS Univ. Physical Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Ssachanow, *Elektrolytische Leitfähigkeit der Lösungen in Essigsäure und Propionsäure*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 683. 1363; C. 1910. II. 1523; 1911. I. 529.) Auf Grund seiner früheren Unterss. ist Vf. zu dem Schlusse gekommen, daß das Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel mit kleinen DEE. hauptsächlich durch deren chemische Natur bedingt wird. Zur weiteren Prüfung dieser Schlußfolgerung hatte Vf. das *Dissoziationsvermögen der Essigsäure* (DE. 6,46) und *Propionsäure* (DE. 3,15) einer Unters. unterworfen. Zu dem Zwecke bestimmte er bei 25° die molekulare Leitfähigkeit der Lsgg. von Anilin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin und der Salze LiBr, CaJ₂, ZnBr₂ u. ZnJ₂ in den genannten SS. Alle diese Lsgg. leiteten den elektrischen Strom, und deren Leitfähigkeit war unvergleichlich besser als diejenige von Lsgg. in organischen Estern mit gleich großer DE. Die gemessenen molekularen Leitfähigkeiten waren von derselben Größenordnung wie diejenigen der Lsgg. in Anilin und Äthylanilin. Demnach verliert das NERNST-THOMSONSche Gesetz seine Gültigkeit für Lsgg. in Fettsäuren und Aminen mit kleinen DEE. Zugleich weisen diese Lsgg. eine merkwürdige Abnormität auf, nämlich die, daß ihre molekularen Leitfähigkeiten mit steigender Verdünnung stetig abnehmen. Vf. nimmt an, daß diese Abnormität dadurch bedingt wird, daß die gel. Stoffe mit dem Lösungsmittel Molekularkomplexe bilden, die teilweise in Ionen gespalten werden. Den von der Essigsäure bei 25° gebildeten Molekularkomplexen schreibt er folgende Zus. zu: 3 C₆H₅N · n CH₃COOH, 3 ZnBr₂ · n CH₃COOH, 2 SiBr · n CH₃COOH, 2 CaJ₂ · n CH₃COOH und 2 C₇H₅O₂ · n CH₃COOH. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 526—34. 8/6. Moskau. Landwirtschaftl. Inst. v. ZAWIDZKI.

A. Ssachanow, *Über anormale Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. I. Verminderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung*. (Vgl. vorst. Ref.) Für viele nichtwss. Lsgg. der Elektrolyte wurde eine Abnahme ihrer molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung beobachtet. Von den Verss., die gemacht wurden, um diese Abnormität aufzuklären, scheint Vf. die Annahme von STEELE und MAC INTOSH (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 179; C. 1906. I. 1597) am plausibelsten zu sein. Das Wesen dieser Annahme besteht darin, daß der gelöste Stoff A mit dem Lösungsmittel B Molekularkomplexe von der Zus. mA · nB bildet, die ihrerseits in Ionen gespalten werden. Für diesen Fall lautet der Ausdruck für die molekulare Leitfähigkeit folgendermaßen: $\mu = k \cdot v^m$. Es bedeuten in ihm: *k* die spezifische Leitfähigkeit, *v* die Verdünnung in Litern und *m* die Zahl der Molekeln des gel. Stoffes in dem betreffenden Molekularkomplexe. — Vf. versucht, diese Hypothese an den von ihm untersuchten Lsgg. in Essigsäure und Propionsäure zu prüfen, und kommt zum Schlusse, daß die Zus. der gebildeten Molekularkomplexe bei 25° durch Formeln: 3 C₆H₅N · n CH₃COOH, 3 C₆H₅NH₂ · n CH₃COOH u. bei 100° durch Formeln: 2 C₆H₅N · n CH₃COOH, 2 C₆H₅NH₂ · n CH₃COOH etc. ausgedrückt wird. Diese Verminderung der Molekelzahl *m* des gel. Stoffes in den leitenden Komplexen mit steigender Temp. entspricht vollkommen den Forderungen der Theorie. Sie bedingt auch den verschiedenen Verlauf der betreffenden Leitfähigkeitskurven bei 25 und 100°, die einander sogar schneiden können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 534—46. 8/6. Moskau. Landwirtschaftliches Inst. v. ZAWIDZKI.

Paul Pascal, *Über eine Art von optischer Kontrolle der magnetochemischen Analysen*. Wenn man die KETTELER-HELMHOLTZsche Dispersionsformel (vgl. DRUDE, Ann. der Physik 14. 677; C. 1904. II. 933) auf die vom Infrarot ent-

fernten Teile des Spektrums beschränkt, so läßt sie sich wesentlich vereinfachen. Setzt man alsdann $r = n^2 - 1 + k\lambda^2$ und bezeichnet mit M u. d die Molekular- und spezifische M. des Körpers vom Index n , so kann man eine untere Grenze N berechnen, welche der Anzahl p von Elektronen, die den Index beeinflussen, sehr nahe kommt. Hierzu dient die Formel:

$$N = 1841 \cdot 10^{-14} \frac{M}{d} \frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right),$$

in welcher λ_1 und λ_2 zwei besondere Wellenlängen, z. B. F und H_γ sind, für die man den Index gemessen hat. Diese Zahl N ist häufig sehr nahe der Summe V der Valenzen der das Mol. zusammensetzenden Atome, wenigstens in den einfachen Fällen. Wenn $\Delta = V - N$ verschieden von Null ist, dann steht dieser Wert in enger, regelmäßiger Beziehung zu den konstitutionellen und funktionellen Eigenschaften des Mol. Andererseits besteht sicher ein enges Band zwischen der Elektronenstruktur des Atoms und seinen diamagnetischen Eigenschaften, ebenso eine gewisse Beziehung zwischen letzteren und der Valenz. Es lassen sich daher die magnetochemischen Messungen durch solche der Dispersion kontrollieren.

Die von DRUDE und dem Vf. ermittelten Δ -Werte (nur die letzteren werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben) führten zu nachstehend formulierten Ergebnissen:

	Δ		Δ
Hexan, C_6H_{14}	13	Octen-2, C_8H_{16}	19
Hexen-2, C_6H_{12}	20	Dimethylhexadien-2,4, C_8H_{14}	32
Cyclohexan, C_6H_{12}	21	Octin-1, C_8H_{14}	9
Cyclohexen, C_6H_{10}	24	Decan, $C_{10}H_{22}$	19
Diallyl, C_8H_{16}	18	Decylen-2, $C_{10}H_{20}$	29

1. Die B. einer Äthylenbindung oder der Ringschluß einer aliphatischen Kette vermindert die Zahl der Elektronen, welche den Index beeinflussen, beträchtlich. Zwei Äthylenbindungen rufen eine noch stärkere Verminderung dieser Zahl hervor. — 2. In der Allylreihe ist die Rolle der Äthylenbindungen in optischer Beziehung ziemlich undeutlich. In der Acetylenreihe macht die dreifache Bindung sich weit weniger störend bemerkbar, als eine Äthylenbindung. — 3. Die Verminderung der Anzahl der opt.-akt. Elektronen in den aromatischen Verbb. ist eine weit geringere, als diejenige, welche sich bei der Annahme der KEKULÉschen Äthylenbindungen ergeben würde. — 4. Die Halogene, ausgenommen das Fluor, erhöhen stets die Anzahl der opt.-akt. Elektronen, und zwar um etwa 2 Einheiten für jedes Halogenatom. Dieser Einfluß tritt besonders stark hervor, wenn die Halogene um ein und dasselbe zentrale Atom gruppiert sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1852 bis 1855. [26/6.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Berthoud, *Kinetische Gastheorie und Thermodynamik*. Nach der Thermodynamik besitzt ein im Gleichgewichte befindliches System ein Maximum der Entropie. Da die kinetische Gastheorie den Gasmolekeln verschiedene Geschwindigkeiten zuerteilt, so kann dieses System nicht im Gleichgewichte sein, weil beim Ausgleich der verschiedenen Geschwindigkeiten eine Vergrößerung der Entropie erfolgen muß. Um diesen Widerspruch zwischen dem kinetischen u. dem thermodynamischen Gleichgewichte zu beheben, wird die Annahme gemacht, daß die Moleküle verschiedener Geschwindigkeit u. Temp. sich wie chemisch verschiedene Substanzen verhalten, deren chemische Potentialunterschiede durch die Volumenergie kompensiert werden. Auf die thermodynamischen und kinetischen Ausführungen, die sich an diese Annahme anschließen, kann hier nur verwiesen werden.

(Journ. de Chim. physique 9. 352—81. 20/5. 1911. [Dez. 1910.] Neuchâtel. Lab. f. physikal. Chem. an d. Univ.) MEYER.

P. Gruner, *Über ein paradox scheinendes Resultat aus der kinetischen Gastheorie*. Bekanntlich kann man die Gasgesetze kinetisch ableiten, wenn man Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Molekeln annimmt. Der Vf. zeigt ausführlich, daß die MAXWELL-BOLTZMANNsche Betrachtungsweise nur dann zu einem eindeutigen, brauchbaren Resultat führt, wenn die Abstoßungskräfte mit einer höheren als der 2. Potenz umgekehrt proportional dem Abstände abnehmen. Die Einführung der zweiten Potenz ist nur statthaft, wenn man gleichzeitig ganz bestimmte Annahmen über die Größe der Wirkungssphäre macht. (Ann. der Physik [4] 35. 381—88. 29/6. [28/4.] Bern.) SACKUR.

R. C. Palmer und Herman Schludt, *Die Dielektrizitätskonstanten einiger flüssiger Hydride*. Nach der DRUESchen Methode bestimmten die Vff. an möglichst reinem Material folgende DEE.:

Substanz	Temp.	DE.	Temp.-Koeff.
NH ₃	20,5°	15,55	—
„	24,5°	14,9	—
„	—77°	25,4	—0,4
„ (fest)	—90°	4,01	—
PH ₃	—60°	2,55	+0,18
„	—25°	2,71	—
„ (berechn.)	20°	2,91	—
SbH ₃	—80°	2,93	—
„	—50°	2,58	—0,4
„ (berechn.)	20°	1,76	—

Die DEE. wachsen also mit fallendem Mol.-Gew. (Journ. of Physical Chem. 15. 381—86. Dez. 1910. [April 1911.] Chem. Lab. Univ. Missouri.) MEYER.

Martin Knudsen, *Molekularströmung des Wasserstoffs durch Röhren und das Hitzdrahtmanometer*. Die vorliegende Abhandlung sucht die Frage zu entscheiden, ob die Zurückwerfungsrichtung einer Gasmolekel an einer festen Wand von der Einfallrichtung abhängig ist, oder ob Spiegelung eintritt. Eine Entscheidung kann man nach den vom Vf. früher entwickelten Formeln herbeiführen durch genaue Messung der Geschwindigkeit, mit der ein Gas durch eine Röhre strömt, deren Durchmesser klein gegen die mittlere Weglänge der Molekeln ist. Zur Druckmessung während der Strömung eignet sich vorzüglich ein Hitzdrahtmanometer. Ein in einem evakuierten Kolben gespannter Wollastondraht wird elektrisch auf konstante Temp. erhitzt und die Wärmemenge bestimmt, die er in der Zeiteinheit an ein Beckmannthermometer versehenes Bad abgibt. Vorvers., bei denen der Druck durch ein Pipettensystem bestimmt wurde, ergaben, daß die abgegebene Wärmemenge bei Drucken von 0—60 dynen/qcm sehr genau dem Druck proportional wächst, daß also ein derartiges Hitzdrahtmanometer sich ausgezeichnet zur Messung kleiner Drucke eignet. Die endgültigen Strömungsvers. wurde daher unter Verwendung dieses Instrumentes mit Wasserstoff ausgeführt u. bewiesen, daß bei der Reflexion der Gasmolekeln keine wesentliche Spiegelung stattfindet. (Ann. der Physik [4] 35. 389—96. 29/6. [12/5.] Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

A. Doroszewski, *Über den Zusammenhang der Dampfdrucke binärer flüssiger Gemische mit deren spezifischen Gewichten*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.

43. 46. 66; C. 1911. I. 1407. 1408.) Vf. hatte die Abweichungen der Dampfdrucke (ΔP) und der spezifischen Volumina (ΔV) binärer Gemische von der Additivitätsregel für folgende Flüssigkeitspaare: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ berechnet u. miteinander verglichen, in der Hoffnung, auf diesem Wege quantitative Beziehungen zwischen den genannten Größen zu ermitteln. Diese Unters. hat ergeben, daß im allgemeinen die Kurven der Abweichungen der ΔP - u. ΔV -Werte einen analogen Verlauf aufweisen. Am einfachsten stellt sich die Beziehung zwischen den Dampfdruck- und Volumwerten für *Gemische des Äthylalkohols mit Wasser* dar. Sie läßt sich durch die Gleichung: $P = p_1 c_1 + p_2 c_2 + k d v$ ausdrücken, in welcher bedeuten: p_1 und p_2 die Dampfdrucke der reinen Komponenten, c_1 und c_2 den Prozentgehalt jener Komponenten in dem Gemisch und $d v$ die beim Vermischen derselben stattfindenden Volumverminderung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 656—70. 8/6. Moskau. Chem. Central-Lab. des Finanzministeriums.)

V. ZAWIDZKI.

A. Ll. Hughes, *Über die Geschwindigkeiten der von ultraviolettem Licht erzeugten Elektronen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 393; C. 1911. I. 1402.) Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Bestst. der Geschwindigkeit von *Elektronen*, die von Metallen unter dem Einfluß von *ultraviolettem Licht* ausgesandt werden, haben zu Werten geführt, die beträchtlich voneinander abweichen. Diese Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß auf der Oberfläche der Metalle ein dünner, wahrscheinlich gasförmiger Überzug anwesend ist, der die Elektronen zurückhält. Um einen richtigen Wert für die Emissionsgeschwindigkeit der Elektronen zu finden, stellte der Vf. Verss. mit Oberflächen an, die verschiedenen speziellen Behandlungen unterworfen waren. Die Metalle wurden als Anode oder Kathode benutzt, die Bestrahlung wurde in verschiedenen Gasen vorgenommen, oder die Metalloberflächen wurden durch Destillation im Vakuum hergestellt. — *Nickel*: Für polierte Platten, ohne besondere Vorbehandlung, betrug die Geschwindigkeit 2,08 (alle Geschwindigkeitsangaben sind in Volt ausgedrückt). Mit Ni als Kathode stieg die Geschwindigkeit auf 5—8; die Verwendung als Anode schien, nach Erreichung eines hohen Wertes, nur geringen Einfluß auf die Änderung der Geschwindigkeit zu haben. Geht die Emission von dem als Kathode verwendeten Ni in Sauerstoff vor sich, so nimmt die Geschwindigkeit beträchtlich ab; geringer ist diese Abnahme in Kohlenoxyd, am geringsten in Wasserstoff. Eigentümlich ist, daß der durch das betreffende Gas hervorgerufenen Geschwindigkeitsverminderung jedesmal eine kleine, aber deutliche Erhöhung nachfolgt. *Kupfer*: Als Emissionsgeschwindigkeit polierter Cu-Platten ohne andere Vorbehandlung ergab sich 1,46, 1,32 u. 1,66. Die Benutzung des Cu als Kathode bewirkte erhöhte Geschwindigkeit (höchster Wert 4,44); bei Verwendung als Anode reduzierte sich die Geschwindigkeit auf einen Wert unterhalb der mit poliertem Cu erhaltenen Zahl. Mit Wasserstoff konnte eine Abnahme der Geschwindigkeit mit Sicherheit nicht festgestellt werden, dagegen bewirkte Sauerstoff eine deutliche Verringerung. *Zink*: Die Emissionsgeschwindigkeit von zwei im Vakuum destillierten Zn-Oberflächen betrug 2,20 und 2,28. Wasserstoff verursachte keine Geschwindigkeitsänderung; durch Zugabe von Sauerstoff fiel die Geschwindigkeit von 2,24 auf 1,83. *Cadmium*: Bei Vakuumdestillation wurden die Werte 2,01, 1,93 und 2,05 erhalten. Längeres Stehen im Vakuum bewirkte, wie beim destillierten Zn, nur eine geringe Geschwindigkeitsänderung. Die Verringerung der Geschwindigkeit durch Sauerstoff war ähnlich wie beim Zn. *Quecksilber*: Als Maximalgeschwindigkeit bei Vakuumdestillation wurden die Werte 2,12 und 2,22 gefunden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 167—74. 18/5. [27/3.] Emmanuel Coll.) BUGGE.

J. Crosby Chapman und E. D. Guest, *Die Intensität sekundärer homogener Röntgenstrahlung aus Verbindungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 446; C. 1911. I. 1483.) Der Vf. stellte quantitativ fest, daß Strontiumatome sekundäre homogene X-Strahlung in derselben Intensität aussenden, einerlei, ob das Strontium als Sulfat oder Chlorid vorliegt. Ebenso ergaben Verss. mit Zinn und mit Zinnitrat, daß die Intensität der sekundären homogenen X-Strahlen nur von der Menge des anwesenden Elementes abhängt. Die sekundäre homogene X-Strahlung ist also ein reines Atomphänomen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 136—41. 18/5. [13/3.*])

BUGGE.

J. Crosby Chapman, *Ein Versuch zur Entdeckung eines Ermüdungseffektes bei der Erzeugung sekundärer Röntgenstrahlungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 446; C. 1911. I. 1483.) GOWDY untersuchte (Phys. Rev. 30. 62), ob Metalle bei der Erzeugung sekundärer X-Strahlen einen Ermüdungseffekt zeigen. Die von ihm erhaltenen positiven Resultate führt der Vf. auf Oxydationseffekte zurück. GOWDYs Versuchsanordnung gestattet nur, Ermüdungen zu entdecken, welche längere Zeit andauern. Da es möglich wäre, daß eine wirkliche Ermüdung nur Bruchteile einer Sekunde dauerte, stellte der Vf. neue Verss. in dieser Richtung mit einem geeigneten App. an. Diese Verss., mit sekundären homogenen Strahlen aus Zink und Kupfer und mit gestreuter Strahlung aus Aluminium ergaben ein negatives Resultat. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 142—47. 18/5. [13/3.*])

BUGGE.

E. A. Owen, *Über die Streuung der Röntgenstrahlung*. (Vgl. BARKLA, AYRES, Philos. Magazine [6] 21. 270; C. 1911. I. 958 und CROWTHER, Proc. Royal Soc. London [Serie A] sowie die folgenden Referate.) Der Vf. untersuchte die Verteilung gestreuter sekundärer X-Strahlung rund um einen Radiator, sowie die Abhängigkeit dieser Verteilung von der Härte der Primärstrahlen und der Dicke des Radiators. Theoretisch läßt sich, unter Zugrundelegung der Ätherpulsationstheorie, die Verteilung der Sekundärstrahlen berechnen; sie ist gegeben durch die Gleichung $J_{\varphi} = J_{\pi/2} (1 + \cos^2 \varphi)$; darin ist $J_{\pi/2}$ die Intensität für $\varphi = \pi/2$. Mit dieser theoretischen Verteilung stimmt die experimentell ermittelte Verteilung auf der Einfallseite des Radiators gut überein. Für harte Strahlen wird dieselbe theoretische Verteilung auch auf der Austrittseite erhalten. Werden die Strahlen weicher, so tritt eine Dissymmetrie auf, die mit zunehmender Weichheit der Strahlen wächst. Diese Dissymmetrie zeigt sich für alle Winkel auf der Austrittseite des Radiators. Sie variiert auch etwas mit der Dicke des Radiators, indem die relative Intensität auf der Austrittseite mit der Dicke wächst. Vermehrt man aber die Dicke des Radiators über eine gewisse Grenze hinaus, so wird die Dissymmetrie weniger ausgesprochen. Diese Resultate lassen sich vielleicht so erklären, daß die weicheren Strahlen in dem Primärbündel unregelmäßig gebrochen u. diffus werden. Dieser der eigentlichen gestreuten Sekundärstrahlung superponierte Effekt würde eine Intensität ergeben, die für entsprechende Winkel mit der Primärstrahlung größer auf der Austrittseite als auf der Einfallseite des Radiators ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 161—66. 18/5. [20/2.*] Trinity Coll.)

BUGGE.

J. A. Crowther, *Über einen Versuch, in einem Bündel von Röntgenstrahlen Zerstreuung zu entdecken*. (Vgl. vorst. u. folgendes Ref.) Der von dem Vf. früher (vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 85. 29; C. 1911. I. 1673) aufgefundene Mangel an Symmetrie in der Verteilung gestreuter X-Strahlen könnte auf Zerstreuung oder unregelmäßige Brechung der Primärstrahlen durch die Substanz des Radiators zurückgeführt werden. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verss. mit gestreuter X-Strahlung aus einem Radiator in Richtungen,

die derjenigen des Primärbündels sehr nahe kommen, beweisen, daß die Verteilung der gestreuten Strahlung sich mit der oben erwähnten Annahme nicht in Einklang befindet. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 177—87. 18/5. [13/3.*] ST. JOHNS Coll.)
BUGGE.

J. A. Crowther, *Weitere Experimente über gestreute Röntgenstrahlung*. (Vgl. die vorsteh. Referate.) Der Vf. hat Verss. angestellt, um die Verteilung der gestreuten Strahlung durch ein starkes magnetisches Feld zu beeinflussen. Der Radiator wurde zwischen die Pole eines starken Elektromagnets gebracht; dann wurden Messungen der gestreuten Strahlung in verschiedenen Richtungen mit und ohne Magnetfeld ausgeführt. Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen konnte zwischen beiden Ablesungsreihen ein Unterschied nicht konstatiert werden. Das größte angewandte Feld betrug 2500 Gauß. Ähnliche Verss. wurden mit elektrischen Feldern angestellt. Auch hier wurde, trotz Anwendung von Feldern von 22500 Volt pro cm, ein negatives Resultat erhalten. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 188. 18/5. [4/4.] ST. JOHNS Coll.)
BUGGE.

H. Rubens und O. v. Baeyer, *Über die Energieverteilung der von der Quarzquecksilberlampe ausgesandten langwelligen Strahlung*. (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 339; C. 1911. I. 1573.) Die Ausschläge des Interferometers lassen sich durch höhere Belastung der *Quarzquecksilberlampe* und durch Anwendung einer lichtstärkeren Quarzlinseanordnung auf das 2,5-fache erhöhen, ohne die Konstanz der Lampe u. die Meßgenauigkeit der Anordnung zu verringern. Die Quarzlinse waren unsymmetrisch angeordnet, weswegen die für senkrechten Durchgang durch die Luftplatte berechneten Werte korrigiert werden mußten. Mit der neuen Anordnung wurden die folgenden Interferometerkurven aufgenommen: 1. für die unfiltrierte Strahlung der Quarzquecksilberlampe, 2. für die durch 2 mm amorphen Quarz filtrierte Strahlung, 3. für die durch 0,4 mm schwarzen Karton filtrierte Strahlung. Die Interferenzkurve zeigt jetzt im Gegensatz zu den früheren Verss. einen verhältnismäßig glatten Verlauf. Die drei Kurven lassen erkennen, daß die Strahlung wesentlich zwei verschiedenen, ziemlich ausgedehnten Spektralgebieten angehört, deren mittlere Wellenlängen etwa 343μ u. 218μ sind. Außerdem muß noch in geringerem Betrage ein drittes Spektralgebiet vorhanden sein, das jedenfalls oberhalb 200μ liegt. Die Strahlung einer *Quecksilberamalgamlampe* von HERAEUS (60% Hg, 20% Bi, 20% Pb) ist im langwelligen Gebiet sehr ähnlich der der Quarzquecksilberlampe. Bei der *Cd-Lampe* ist ein langwelliger, nicht von den Quarzwänden herrührender Bestandteil zu vermuten. Nimmt man Strahlerregung durch Luminescenz an, so kann man nach F. A. LINDEMANN die Wellenlänge aus der Schwingungszahl der sich umkreisenden positiven und negativen Atomionen berechnen u. findet sie in den experimentell festgestellten Emissionsgebieten. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 666—77. 15/6. Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.)
BYK.

E. Goldberg, *Studien über die Detailwiedergabe in der Photographie*. Aus der charakteristischen Kurve ist es unmöglich, den absoluten Wert der Unterschiedsempfindlichkeit bei verschiedenen Belichtungen zu entnehmen. Die Neigung der charakteristischen Kurve ist der relativen Unterschiedsempfindlichkeit proportional. Ein bestimmter Differentialquotient der charakteristischen Kurve ist nicht vorhanden, so daß also die Kurve nicht stetig verläuft, sondern aus treppenförmig ansteigenden, kurzen, geraden Linien besteht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 9. 313—23. Juni. Leipzig. Akademie f. graphische Künste.)
BYK.

E. Goldberg, R. Luther und F. Weigert, *Über die automatische Herstellung der charakteristischen Kurve.* (Vgl. F. WEIGERT, Verh. Dtsch. Physik. Ges. 12. 506; C. 1911. I. 1180.) Die experimentelle Herst. der charakteristischen Kurve erfolgt zur quantitativen Best. der photographisch wesentlichen Eigenschaften erstens einer Plattensorte u. zweitens der Behandlungsart der Platte. Die praktische Ausführung derselben nach HURTER und DRIEFFIELD leidet an verschiedenen Übelständen, die das Verf. der Vf., das wie das von F. WEIGERT angegebene in einer automatischen Abbildung besteht, zu vermeiden sucht. Der Hauptbestandteil der Apparatur ist ein neutraler Graukeil von quadratischer Form. Dieser wird ein für allemal durchphotometriert, so daß man seine D. für jeden Abstand von der Kante kennt. Die zu untersuchende Platte erhält hinter dem Graukeil eine bemessene Belichtung und wird dann entwickelt. Nach dem Fixieren und Trocknen legt man den um 90° gedrehten Graukeil auf die Platte und sieht dann bereits mit dem Auge gegen das Licht die Gestalt der charakteristischen Kurve als Ort gleicher DD. Das Verf. wird ausführlich mathematisch begründet. Die Methode eignet sich auch zur Prüfung von Papieren. Abbildungen erhaltener Kurven sind beigelegt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 323—31. Juni. Leipzig, Akademie f. graphische Künste. Dresden, Wissensch.-Photographisches Inst. der Technischen Hochschule. Berlin, Chemisches Lab. der Univ.) BYK.

Konrad Sichling, *Über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale.* Über die Natur der Photochloride. Die namentlich von CAREY LEA untersuchten Photochloride des Ag können sein I. ein zweiphasiges System, das 1. aus amorphem Ag und AgCl bestehen kann (beide Bestandteile können getrennt nebeneinander existieren, oder das amorphe Ag kann auf dem AgCl adsorbiert sein) oder 2. aus Ag_2Cl und AgCl; II. ein einphasiges System, und zwar 1. eine feste Lsg. aus Ag_3Cl und AgCl oder 2. eine feste Lsg. aus Ag und AgCl. Die Auffassung des Photochlorids als feste Lösung ist zurzeit die wahrscheinlichere. Die innerhalb der Lösungstheorie möglichen Fragen können durch Messung solcher Variationen entschieden werden, auf die sich die Theorie der binären Gemische erstreckt. Von diesen kommt wesentlich die Abhängigkeit des Potentials von der Zus. in Betracht. Diese ist bereits von R. LUTHER und E. BAUR untersucht worden, aber nach H. WEISZ (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 305; C. 1906. I. 807) ohne Erfolg. Die den obigen Möglichkeiten entsprechenden Typen von Potentialkurven werden schematisch abgeleitet und aufgezeichnet. Photochlorid kann aus kristallisiertem Ag und AgCl entstehen, wie ein Vers. zeigt, bei dem frisch gefälltes AgCl mit molekularem Ag und etwas KCl-Lsg. unter Lichtabschluß im Schieföfen auf 180° erhitzt wurde. Auch durch starken Druck entsteht aus den genannten Komponenten Photochlorid, vor allem an seiner rosenroten Färbung kenntlich. Bei der Darst. aus Silbersol und Chlorwasser nach BAUR scheidet das zunächst entstehende Photochloridsol bald ein Sediment ab. Um die Zus. von Flotte und Sediment zu ermitteln, wird eine Analysenmethode ausgearbeitet, die eine Inhomogenität zwischen beiden ergibt. Auch das Sediment selbst ist inhomogen; es enthält außer dem Photochlorid noch Teilchen von wenig chloriertem, kolloidalem Ag. Endlich enthält das nach BAUR hergestellte Photochlorid noch eine Rindenschicht, die chlorreicher als der Kern ist. Weiterhin wurde Photochlorid aus Silbersol und Chlorsilbersol hergestellt. Bei der Darst. aus AgCl durch Lichtwirkung wurden möglichst verd. Lsgg. von Chlorsilbersol angewandt, um die zu entchlорenden AgCl-Teilchen möglichst klein und gleichmäßig dem Lichte auszusetzen. HNO_3 und andere Oxydationsmittel entsilbern das Photochlorid. Das Prod. der ersten Einw. ist rosenrotes Photochlorid. Liegt in den Photochloriden eine feste Lsg. von AgCl und Ag vor, so muß die Löslichkeit

des AgCl durch die B. dieser festen Lsg. erniedrigt werden. Diese Löslichkeitsabnahme läßt sich durch die Messung der EMK. einer Silberionenkonzentrationskette feststellen. Photochlorid in KCl ohne Gelatine zeigt, wenn es weniger als 20% Ag enthält, ein Potential von +120 bis +270 Millivolt gegen eine Bezugselektrode aus Silberdrahtnetz in $\frac{1}{10}$ -n. KCl mit AgCl als Bodenkörper. Auch alle Photochloride bis etwa 50% Ag zeigen sich edler als die AgCl-Elektrode; über 50% werden sie hingegen negativ gegen diese.

Über die Einwirkung des Lichtes auf die Photochloride. Zur elektrometrischen Unters. dieser Einw. muß die Photochloridelektrode so eingerichtet sein, daß sie sich nach Abdunklung wieder im selben Zustand befindet wie vorher. Die kolloiden Lösungen der Photochloride eignen sich, weil sie durchscheinend sind, besser zur Belichtung als die Sedimente. Als Schutzkolloid dient Kieselsäuresol, das aus Siliciumtetrachlorid durch Dialyse bereitet wird. Die Photochloridkieselsäuregallerte bleicht im Dunkeln durch Oxydation aus. Bei der Messung der Lichtpotentiale wurde ein Thermostat benutzt. Untersucht wurde 1. das Anklingen des Photochloridpotentials in seiner Abhängigkeit von der Zus., 2. das Abklingen, 3. der Einfluß der Lichtstärke, 4. der Farbe, 5. der Temp. Der stationäre Zustand im Licht stellt sich erst nach mehreren Belichtungen in einer konstanten Potentialhöhe ein, was als eine „Formierung“ der Elektrode durch einen Vorgang innerhalb des Kornes aufgefaßt wird. Das stationäre Potential nimmt mit zunehmendem Ag-Gehalt des Photochlorids bedeutend ab. Bei sehr häufig wiederholter Belichtung tritt eine „Ermüdung“ ein, die durch Anpassung des belichteten Photochlorids an die Farbe des Lichtes erklärt wird, wodurch die Absorption aufhört. Bei der Abklingung sinkt das Potential zunächst unter dasjenige der Bezugselektrode, was als „Negativierung“ bezeichnet wird. Der Zusammenhang zwischen Potentialänderung und Lichtintensität ist wahrscheinlich ein logarithmischer. Nach intensiven Belichtungen zeigen die Photochloride eine Nachwrkg. Blau (einschließlich Violett) und Gelb geben ähnliche und dem weißen Lichte nahe kommende Potentialeffekte. Grünes Licht wirkt schwächer. Rotes Licht erzeugt Negativierung. Der Temperaturkoeffizient des Lichtpotentials ist negativ. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 1—57. 16/6. [Februar.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) BYK.

Emil Baur, *Bemerkungen zu der Arbeit von K. Sicking.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die An- und Abklingungskurve des Photochlorids besteht schematisch aus dem aufsteigenden Ast der Belichtung, einem Maximum, dem absteigenden Ast, dann (nach Verdunklung) der Abklingung, die zu einem durch die Negativierung bedingten Minimum führt, und endlich dem Abklingen dieses Minimums bis zum Nullpotential. Zur Erklärung dieser Kurve bedarf man nach BAUR dreier verschiedener Prozesse, eines positivierenden, eines negativierenden und eines annullierenden. Der erste besteht in der Lichtsaugung des AgCl im Photochlorid. Dieses wird dadurch instabil: seine Löslichkeit und seine Zerfallsspannung wächst, sein elektrolytisches Potential ($\text{Ag} \mid \text{belichtetes AgCl}$, beide Bestandteile zur Photochloridphase gehörig) wird positiver. Der annullierende Prozeß besteht in der Farbenanpassung des Photochlorids. Ist diese vollzogen, so hört das Licht auf, ein Reiz zu sein; d. h. das Potential und die damit verknüpften Zustandseigenschaften fallen auf den Dunkelwert zurück. Mit diesen beiden Prozessen kommt man aber zu keiner Negativierung bei der Abklingung oder zu einer Negativierung in irgend welchem Licht. Vf. nimmt als Negativprozeß an, daß auch der Silbergehalt im Photochlorid lichtempfindlich ist. Nimmt das im Photochlorid gelöste Ag einen Lichtinhalt auf, so muß dieses unedler werden. In der belichteten Elektrode wird eine zirkuläre Reaktionsfolge angenommen, deren stationärer Zustand das Gleichgewicht im Lichte darstellt. Seine Lage wird also wesentlich durch die

Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilprozesse bestimmt. Weiterhin macht BAUR aus der Arbeit SICHLINGS Nutzenanwendungen auf das Wesen der Solari- sation (warum man durch Oxydationsmittel die Solarisation auftreten lassen kann), die fortsetzenden Strahlen von BECQUEREL, den HERSCHEL'Schen Effekt. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 58—65. 16/6. [Februar.] Braunschweig. Technische Hoch- schule.) BYK.

Franz Papenfus, *Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen.* Die Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen besteht darin, daß man die nahezu aufeinander fallenden Linien der Spektren verschiedener Ord- nung, die natürlich verschiedenen Spektralgebieten angehören, gegeneinander aus- mißt. Das Verf. ist indes nur bei Konkavgittern anwendbar, u. seine Berechtigung ist vielfach, namentlich von MICHELSON, bezweifelt worden, der durch theoretische Betrachtungen findet, daß gewisse Zonenfehler Verschiebungen der einzelnen Ord- nungen gegeneinander bewirken könnten. Die Brauchbarkeit der Methode soll mit Hilfe der neuen Normalmessungen von FABRY und BUISSON geprüft werden. Das Gitter war ein solches mittlerer Dispersion. Die Montierung desselben war mangel- haft, da die Hauptteile nicht starr verbunden und Temperaturänderungen nicht ge- nügend ausgeschlossen waren. Als Lichtquelle diente ein Fe-Bogen. Kontrolliert wurde die Koinzidenz der Spektren zweiter u. dritter Ordnung, wobei der Bereich von 6000—6500 Angströmeinheiten zweiter Ordnung mit 4100—4400 Angström- einheiten dritter Ordnung verglichen wurde. Zur Ausmessung diente eine neue Meßmaschine mit geknicktem Mikroskop, deren Schraube allerdings erhebliche fort- schreitende, wie periodische Fehler besaß. Diese wurden nach einem Verf. von ZURHELLEN korrigiert. Zur Prüfung der Koinzidenzmethode wurden zunächst tertiäre Normalen im Anschluß an die sekundären Normalen von FABRY und BUISSON bestimmt, deren Genauigkeit auf 0,01 Angströmeinheiten geschätzt wird. Gegen diese im Spektrum dritter Ordnung auftretenden Linien wurden die Linien zweiter Ordnung gemessen. Aus den berechneten Werten der tertiären Normalen wurde dann die Korrektionskurve gezeichnet und alle Wellenlängen graphisch aus- geglichen. Die darauf noch vorhandenen Fehler der Normalen zweiter Ordnung, soweit sie über die gesteckte Fehlergrenze hinausgingen und nicht durch den Charakter der Linie bedingt waren, mußten als Fehler der Koinzidenzmethode an- gesehen werden. Es blieben nach Ausschaltung einer Anzahl ungeeigneter nur zwanzig Linien zur definitiven Entscheidung übrig. Die erhaltenen Korrekturen lagen im Durchschnitt unter der gesetzten Fehlergrenze u. gingen nur in wenigen Fällen darüber hinaus. Im Mittel ergab sich als Drehungskorrektion der Betrag von 0,001 Angström. Die Brauchbarkeit der Methode gilt aber zunächst nur für das untersuchte spezielle Gitter. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 332—46. 349—60. Juni. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

G. J. Elias, *Anomale magnetische Drehungsdispersion und selektive Absorption.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 955; C. 1911. I. 121.) Zur Erklärung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene gibt es zwei Theorien, die man als Hypothese des Halleffektes und als Hypothese der Molekularströme bezeichnen kann. Eine Entscheidung zwischen ihnen ist auf Grund der bisher ausgeführten Verss. nicht möglich. Um weiteres Material zu beschaffen, hat der Vf. ausgedehnte Messungen über den Verlauf der magnetischen Drehung in der Nähe und innerhalb von Absorptionsbanden ausgeführt. Auf die ausführliche kritische Darst. der be- nutzten Methode sowie auf die Einzelergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Verss. wurden ausgeführt mit Lsgg. von Nitraten des Praseodyms, Neodyms, Samariums u. Erbiums, ferner mit fl. Luft, Lsg. von Kaliumpermanganat,

Kobaltchlorid und *Uranglas*. Es wurden stets Anomalien in der Nähe der Absorptionsbanden gefunden, die bei Temperaturerniedrigung stark zunehmen. (Ann. der Physik [4] 35. 299—346. 29/6. [22/3.] Bosscha Lab.) SACKUR.

R. Thibaut, *Die sepezifische Wärme verschiedener Gase und Dämpfe*. Zur Best. der spezifischen Wärme von Gasen gibt es drei Methoden: 1. die Explosionsmethode (nur für c_v bei hohen Temp.), 2. die Schallwellenmethode (zur Best. von $k = \frac{c_p}{c_v}$), 3. die Durchströmungsmethode (für c_p). Der Vf. benutzt die zweite u. dritte, und zwar erstere in der Form von BEHN und GEIGER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 9. 657; C. 1908. I. 330) und KEUTEL (Dissertation, Berlin 1910) und letztere in der Form von NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 96; C. 1910. I. 896). Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

	p (Atm.)	t	k	c_p
Kohlendioxyd	1	15°	1,300	8,603
	$\frac{1}{3}$	20°	1,279	9,100
Schwefeldioxyd	1	20°	1,258	9,679
	$\frac{1}{3}$	21°	1,273	9,256
Schwefelwasserstoff	1	20°	1,337	7,875
	$\frac{1}{3}$	20°	1,322	8,149
Schwefelkohlenstoff	202 mm	17°	1,199	11,96
	213 „	16°	1,062	34,00
Äthyläther	1	350°	—	44,5
	1	350°	—	38,9
Benzol	1	350°	—	28,2
Äthylalkohol	1	350°	—	21,43
Methylalkohol	1	350°	—	18,18
Chloroform	1	345°	—	

Aus den Messungen ergibt sich, daß die *spez. Wärme* sowohl mit steigendem Molekulargewicht, wie mit steigender Atomzahl wächst. Der Temperaturanstieg ist um so steiler, je größer die Atomzahl ist; CO_2 und SO_2 , sowie H_2O und H_2S haben je gleiche spezifische Wärme, CO_2 u. CS_2 dagegen nicht. (Ann. der Physik [4] 35. 347—77. 29/6. [20/4.] Berlin. Physikal. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

John Johnston und **L. H. Adams**, *Der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt gewisser Metalle*. Um chemische und physikalische Verss. bei Temp. bis 400° und bei Drucken bis 2000 Atm. vornehmen zu können, bauten die Vff. einen eingehend beschriebenen App. der eine recht genaue Messung von Druck u. Temp. erlaubt. Mit diesem App. wurde die *Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Zinn, Blei, Cadmium und Wismut vom Druck* gemessen. Für Pb z. B. wurde erhalten:

Druck	F.P.	Druck	F.P.
500 Atm.	329,26°	505 Atm.	329,43°
1000 „	333,38°	350 „	328,12°
1490 „	337,35°	250 „	327,46°
2000 „	341,38°	150 „	326,53°
770 „	331,59°		

Die *Clausius-Clapeyronsche Formel* wurde für diese Verss. gut bestätigt, da das berechnete und beobachtete $\frac{dt}{dp}$ genügend übereinstimmte. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 31. 501—11. 25/3. [Juni.] Geophys. Lab. des CARNEGIE-Inst. Washington.) MEYER.

Anorganische Chemie.

Tor Carlson, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit in dem Systeme gasförmig-flüssig*. Es wird die Geschwindigkeitsgleichung: $dx = k(S-c)dt$ auf die Auflösung von Sauerstoff und von Kohlensäure in Wasser angewendet. S bedeutet die Konz. der gesättigten Lsg., c die Konz. der Lsg. zur Zeit t an O_2 oder CO_2 . Zur Prüfung wird ein bestimmtes Volumen reinsten W. von konstanter Oberfläche, die mit dem Gase in Berührung stand, mit verschiedener Geschwindigkeit gerührt und nach bestimmten Zeiten auf seinen Gasgehalt analysiert. Ebenso wurde die Gasabgabe der gesättigten Flüssigkeit geprüft und gefunden, daß sowohl die Auflösung wie die Abgabe des Gases der Geschwindigkeitsgleichung für heterogene Systeme folgt. Mit steigender Temp. wächst die Geschwindigkeit. Zum Schluß wird die Dicke der Diffusionsschicht für CO_2 zu 115μ bei 17° berechnet. (Journ. de Chim. physique 9. 228—44. 20/5. Lab. f. physik. Chem. des Nobelinstituts. Stockholm.) MEYER.

W. Chlopin, *Über die Entstehung von Oxydationsmitteln in der atmosphärischen Luft bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen*. Seitdem LENARD 1900 auf die mögliche Entstehung von Ozon unter der Einw. ultravioletter Strahlen hingewiesen hatte, wurden mehrere Unterss. (z. B. von BORDIER u. NOGIER 1908, BERTHELOT und GAUDCHON 1910) veröffentlicht, durch welche jene B. von Ozon und auch H_2O_2 tatsächlich festgestellt wurde. — Vf. hat die Einw. der ultravioletten Strahlen auf gewöhnliche, feuchte Luft in einem kleinen WESTINGHOUSEschen App. zur Sterilisation des Trinkwassers im Hausgebrauch untersucht und ist auf Grund dieser Unters. zu folgendem Schlusse gekommen: In gewöhnlicher, von Feuchtigkeit nicht befreiter, atmosphärischer Luft finden selbst bei kurzer, einige Minuten nicht übersteigender Einw. ultravioletter Strahlen chemische Vorgänge statt, die in B. von Wasserstoffperoxyd, Ozon und Anhydrid der salpetrigen S. bestehen. Die B. der beiden ersten Stoffe ist unter diesen Bedingungen eine so bedeutende, daß man sie durch einfache chemische Methoden nachweisen kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 554—61. 8/6.; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 198—205. 8/6. Petersburg. Hygien. Inst.) V. ZAWIDZKI.

A. Besson, *Einwirkung der dunklen, elektrischen Entladung auf trockenes und feuchtes Ammoniakgas*. Trockenes NH_3 -Gas wird durch dunkle, elektrische Entladungen teilweise in N und H zers., ohne daß eine B. von Kondensationsprodd. nachzuweisen ist. Feuchtes NH_3 -Gas liefert unter der Einw. der dunklen, elektrischen Entladungen im Sinne der Gleichung: $NH_3 + H_2O = 2H + NH_2OH$ Hydroxylamin. Ein Gemisch von O mit überschüssigem NH_3 -Gas bildet kein Hydroxylamin, sondern beträchtliche Mengen von Ammoniumnitrit und -nitrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1850—52. [26/6.*]) DÜSTERBEHN.

N. Boubnow und Ph.-A. Guye, *Entstehungsbedingungen des Nitrosylchlorids bei tiefen Temperaturen durch die Reaktion von Gay-Lussac*. Untersuchung der Erstarrungskurve des binären Gemisches von Nitrosylchlorid und Chlor. Um für At.-Gew.-Bestst. das Verhältnis Cl : NO genauer zu bestimmen, wurde die Vereinigung von Cl und NO bei tiefen Temp. nach GAY-LUSSAC eingehend untersucht. Das gebildete NOCl enthält aber stets einen Überschuß von Cl. Die Erstarrungskurve der Gemische von NOCl und Cl deutet darauf hin, daß bei tiefen Temp. eine Additionsverb. $NOCl \cdot Cl_2$ zu bestehen scheint. (Journ. de Chim. physique 9. 290 bis 313. 20/5. 1911. [Nov. 1910.] Genf. Lab. für theoret. Chemie an der Univ.) MEYER.

E. Ebler und M. Fellner, *Über die Darstellung kolloidaler Kieselsäure*. Vff. haben in der Hydrolyse des durch Dest. leicht zu reinigenden *Siliciumtetrachlorids* und nachherigen Dialyse des hydrolysierten Prod. ein bequemes Mittel zur Darst. reinen *Kieselsäurehydrosols* und *Kieselsäurehydrogels* gefunden. Man erhält vollkommen klare und haltbare Sole, wenn man den mit einem trockenen und indifferenten Gas verd. Dampf des SiCl_4 durch Einleiten in W. unter Umrühren der Hydrolyse unterwirft. Die Apparatur ist ähnlich der zur Darst. von Hydrazizink benutzten (vgl. EBLER und KRAUSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1692; C. 1910. II. 280). Die klare Lsg. läßt sich bis ca. 9% SiO_2 konzentrieren, ohne daß Abscheidung von Gel eintritt. Die so gewonnene Kieselsäurehydrogele ist rückstandlos flüchtig mit HF. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1915—18. 8/7. [20/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) ALEFELD.

Yukichi Osaka, *Über Natriumkaliumcarbonate*. Eine Löslichkeitsunters. des ternären Systems Na_2CO_3 , K_2CO_3 und H_2O bei 25° ergab als einziges Doppelsalz die Verb. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Mem. Kyoto 3. 55—61. April.) MEYER.

Frank C. Mathers und Roy S. Bonsib, *Die Darstellung von Ammoniumselenat: Eine neue Methode*. Die Methode besteht in der Umsetzung von Barium- oder Bleiselenat mit Ammoniumcarbonat. Man läßt Bariumselenat mit 5 Mol. Ammoniumcarbonat (2,8 g in 10 g W. pro g BaSeO_4) 30 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen, das BaCO_3 wird abfiltriert, das Filtrat verdampft. Beim Eindampfen verflüchtigt sich der Überschuß der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, noch vorhandenes BaSeO_4 fällt aus u. wird abfiltriert, aus der Lsg. krystallisiert das $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$. Die besten Bedingungen zur Darst. von Bleiselenat sind folgende: 0,55 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1,2 Mol.) und 5 ccm W. pro g des Bleisalzes, 1—2-stündiges Stehenlassen der Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 703—S. Mai. Bloomington. Univ. of Indiana.) PINNER.

Wilhelm Biltz und E. Marcus, *Über Ammoniumcarnallit*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 183; C. 1909. II. 470; BOEKE, Ztschr. f. Krystallogr. 45. 346; C. 1908. II. 1464.) I. Das *KCl-MgCl₂-Diagramm* bedarf in der gewöhnlich benutzten Darst. einer kleinen Korrektur. Für die *Löslichkeit des Magnesiumchlorids* bei 25° ist statt der Zahl von LÖWENHERZ die von den Vff. in Übereinstimmung mit den Verss. von VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 89; C. 98. I. 915) gefundene 104,5 Mol. auf 1000 Mol. W. zu setzen. — II. Zur Best. des *NH₄Cl-MgCl₂-Diagrammes* schüttelten Vff. die überschüssigen Bodenkörper mit W. von konstanter Temp., bis der Chlorgehalt (bestimmt nach VOLHARD unter Benutzung des Kunstgriffes von ROTHMUND) konstant war. Löslichkeit in 1000 Mol. W. bei Sättigung an $[\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ bei 3,5° 27,5 Mol. NH_4Cl u. 55,7 Mol. MgCl_2 ; bei 25° 42,1 Mol. NH_4Cl u. 56,4 Mol. MgCl_2 ; bei 50° 62,9 Mol. NH_4Cl u. 59,1 Mol. MgCl_2 ; an $[\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ bei 3,5° 0,5 Mol. NH_4Cl u. 99,5 Mol. MgCl_2 ; bei 25° 0,5 Mol. NH_4Cl u. 103,8 Mol. MgCl_2 ; bei 50° 0,8 Mol. NH_4Cl und 111,2 Mol. MgCl_2 . — *Ammoniumcarnallit*, $(\text{NH}_4)\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zerfällt bei Zimmertemp. beim Befeuchten mit W. in seine Komponenten; dagegen ist es bei 50° beständig.

III. Das *KCl-NH₄Cl-Diagramm* bei 25°. KCl und NH_4Cl bilden eine durch eine Lücke (bei 25° von etwa 20—98% NH_4Cl) unterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Bei gleichzeitiger Sättigung an den beiden Grenzmischkrystallen lösen sich in 1000 Mol. W. bei 25° 37,4 Mol. KCl u. 109 Mol. NH_4Cl . — IV. Das *Kaliumchlorcarnallit-Ammoniumchlorcarnallitdiagramm* bei 25°. Die beiden Carnallite sind bis auf eine bei 25° zwischen 15 u. 27 Mol.-% NH_4 liegende Lücke miteinander mischbar [von 0—15 Mol.-% NH_4 rhombisch pseudo-hexagonal, mit gerader Aus-

löschung (zwischen 15 u. 27 Mol.-% mit schiefer Auslöschung), von 27—100 Mol.-% pseudotetragonal]. Löslichkeit in 1000 Mol. W. bei Sättigung an den beiden Grenz-
mischkrystallen bei 25° 17,7 Mol.-% NH_4 . — *Natriumchlorid* u. *Salmiak* sind da-
gegen nicht fähig, miteinander Mischkrystalle zu bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71.
166—81. 8/6 [11/4.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

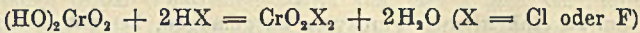
Wilhelm Biltz und Fritz Caspari, Über Aluminiumsulfid. Das Gemisch des
Metalles (Al = 93,5—95,2%, Si 0,9%, wenig Fe, der Rest O) mit Schwefel wurde
zunächst vorsichtig in einem vorher mit geschmolzenem Schwefel ausgekleideten
hessischen Tiegel eingeschmolzen, auf die erkaltete Schmelze etwas pulverförmiges
Reaktionsgemisch geschichtet und dieses mittels Zündkirsche und Mg-Band ent-
zündet. Ströme von SO_2 u. Al_2S_3 - oder Al_2O_3 -Dampf entwichen bei der Rk. Die
so erhaltenen Rohprodd. wurden zur Reinigung sublimiert, um gute Ausbeute zu
erhalten im Vakuum, um schöne Krystalle zu erhalten bei Atmosphärendruck.
Die Sublimationsrückstände waren sulfidärmere, an Oxyd angereicherte Rohprodd.,
ein weißes Sublimat erwies sich als reines Aluminiumsulfid, die obersten braunen
Sublimate erwiesen sich als stark mit Siliciumsulfid verunreinigt.

Das reine *Aluminiumsulfid*, Al_2S_3 , kann durch Feuchtigkeit völlig in Oxyd-
hydrat, bezw. Oxyd verwandelt werden. In einem nicht peinlich getrockneten,
reinen N-Strom erhitzt, tritt schon bei 100—200° Gewichtsabnahme ein, welche
ungefähr mit einem Übergang von $3\text{Al}_2\text{S}_3$ in $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$ übereinstimmt. Be-
handelte man reines Al_2S_3 mehrere Stunden mit gewöhnlichem, also etwas feuchtem
 CS_2 im SOXHLETSchen App., so blieb ein Stoff von der Zusammensetzung
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$ zurück. Reines Al_2S_3 erscheint makroskopisch als eine asbest-
artige M. verfilzter kleiner Nadeln, mikroskopisch sternförmig gruppierte Nadelchen,
die parallel zu ihrer Längsrichtung auslöschten. Frische Krystalle waren nach
W. BRUHNS lange, gerade auslöschende Nadeln, spaltbar senkrecht zur Längs-
richtung: Gegen den hexagonalen Charakter und ihren Isomorphismus mit Korund
spricht somit nichts. Die Krystalle sind vielfach tafelig nach einer Prismenfläche.
Vielfach waren die Nadelchen auch zugespitzt. Bei der Verwitterung setzt die
Aktion der Atmosphärrillen in den Spalttrissen ein; diese werden aufgebrochen, und
aus ihnen wachsen sekundäre Nadelchen hervor, die im Winkel von 30—33° zur
Längsrichtung der Primärkrystalle angeordnet sind. Es ist nicht ausgeschlossen,
daß die sekundären Krystalle mit dem Diaspor, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vergleichbar sind; sie
ähneln auch der „gewachsenen Tonerde“. Dünnschliffe zeigen eine graugelbe
Grundmasse von gerade auslöschenden Nadelchen, die identisch mit den subli-
mierten Nadelchen sind. Al_2S_3 krystallisiert also aus dem Schmelzflusse ebenso,
wie aus dem Gaszustand. — D. des sublimierten Al_2S_3 = 2,02 bei gewöhnlicher
Temp.; F. 1100 ($\pm 10^\circ$). Die Erstarrungskurven von Gemischen mit Tonerde ent-
sprechen typisch dem Fall sich abscheidender Mischkrystalle; beide Stoffe sind
also zweifelsohne isomorph; doch ist die Mischbarkeit in festem Zustand keine
unbegrenzte.

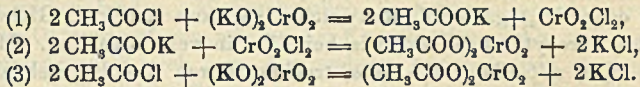
Die Vf. haben weiter ein Präparat untersucht, das nach REGELSBERGER (Ztschr.
f. Elektrochem. 4. 547; C. 98. II. 263) aus Tonerde und S im elektrischen Ofen
dargestellt worden war. Insbesondere analysierten sie das bei der Einw. von HCl
daraus entstehende Gas und fanden stets H, welcher einen Gehalt der Schmelze
an Aluminiummonosulfid, AlS , anzeigte. So hatte eine M. die Zus. 3,7% Al und
1,2% C als Carbid, 5,5% Al und 6,5% S als Monosulfid, 28,3% Al und 48,7% S
als Sesquisulfid, 2,2% O_2 u. 2,5% Al als Oxyd und 1,4% SiO_2 . Der Gehalt an
Monosulfid, vielleicht gleichzeitig günstig beeinflußt durch die reduzierende Wrkg.
des C, nimmt mit sehr hoher Temp. stark zu. Da Al-Carbid niemals H entwickelt,
und freies Al in äquivalenter Menge hier völlig ausgeschlossen ist, so ist damit

die Existenz eines niederen Aluminiumsulfids, und zwar im Verein mit REGELBERGER die des *Aluminiummonosulfids*, AlS , bewiesen. Dieses Monosulfid ist schwerer flüchtig als das Sesquisulfid. Seine Existenz korrespondiert mit der des Siliciummonosulfids. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 182—97. 8/6. [11/4.] Chem. Lab. Bergakademie Clausthal i. H.) BLOCH.

Harry Shipley Fry, *Notizen über die Darstellung von Chromylverbindungen*. Die zur Darst. von *Chromylchlorid* gewöhnlich benutzte Rk.:



läßt sich bekanntlich nicht zur Bereitung von Chromylbromid u. -jodid verwerten, da die intermediär entstehenden Halogenwasserstoffe HJ und HBr durch Chromsäure zu den Halogenen oxydiert werden. Vf. versuchte daher die Darst. der genannten Verbb. durch Rkk. in einem wasserfreien Lösungsmittel unter Vermeidung der B. von Halogenwasserstoff. Die Rk. zwischen K_2CrO_4 und CH_3COCl in CS_2 (welche die Übertragung auf Bromid und Jodid gestatten würde), konnte nach den folgenden Gleichungen verlaufen:



Tatsächlich entsteht nur eine geringe Menge Chromylchlorid (3,83%), in größerer Menge dagegen eine in CS_2 unl. Verb., deren wss. Lsg. Rkk. für Chromsäure und Essigsäure gibt, der also wohl die Zus. des nach Gleichung (2) oder (3) entstehenden *Chromylacetats* zukommt. Die Rk. findet nur in Ggw. einiger Tropfen Eg. statt. Der Eg. bewirkt zuerst B. von Chromsäure, die dann ihrerseits mit dem Acetylchlorid reagiert. Ebenso erhält man auch aus CrO_3 u. Acetylchlorid in Ggw. von etwas Eg. in CCl_4 Chromylchlorid in einer Ausbeute von über 80%. Dies Verf. stellt also eine neue Bereitungsmethode für Chromylchlorid dar.

Bei Übertragung der Methode auf Acetylbromid entstand eine permanganatrote Färbung, die rasch wieder zu Orange zurückging. Dieselbe Färbung, die für das vorübergehende Auftreten von *Chromylbromid* charakteristisch ist, entstand bei Einw. von HBr in CCl_4 auf CrO_3 , HBr in CCl_4 auf CrO_2Cl_2 , am stärksten bei Einw. von Acetylbromid auf eine Lsg. von Chromylchlorid in CCl_4 . Die letzte Rk. ist so empfindlich, daß sie als scharfer Nachweis von Chromylchlorid benutzt werden kann. — Eine B. von Chromyljodid auf gleichem Wege konnte nicht nachgewiesen werden.

Chromylacetat entsteht beim Kochen einer Lsg. von CrO_3 in Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit CCl_4 als hellgrünes, durch W. leicht zersetzliches Pulver. Es bildet sich auch bei der Rk. von Chromylchlorid in CCl_4 und $AgCO_2CH_3$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 697—703. Mai. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) PINNER.

A. Dumanski, *Über kolloides Eisenhydroxyd*. Eine nach GRAHAM hergestellte kolloidale Eisenhydroxydlsg. ließ Vf. zunächst ein Jahr stehen, wonach sie keine Submikronen, sondern nur nach Amikronen enthielt. Das scheinbare Mol.-Gew. des Kolloids ergab sich dann zu 3122. Für die D. der Teilchen findet Vf. [mittels der Formel $A = B + C - C\delta/\chi$, wo A die M. der Lsg., B die M. des Lösungsmittels (Filtrat), C die M. des Kolloids, χ die D. des Teilchens, δ die D. des Filtrats bedeutet] 4,704. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 546—53. 8/6.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 232—33. Mai. [29/3.] Kiew.) GROSCHUFF.

E. Ebler und B. L. Krause, *Über das Zinkperoxyt (Zinkmoloxyd, Zinkperoxydat), $ZnO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Peroxyten*. Hin-

sichtlich der *Nomenklatur der Peroxyde* schlagen die Vff. vor, die Bezeichnung „*Peroxydat*“ für die Anlagerungsverbb. des Wasserstoffsuperoxyds zu gebrauchen, entsprechend Hydrat, Ammoniakat etc., u. die „*echten Salze des Wasserstoffsuperoxyds*“ als „*Peroxyte*“ entsprechend den Hydroxylamiten zu bezeichnen. — Es erscheint die Annahme naheliegend, daß die Beziehungen der *Peroxyte* zu den ihnen (unter Umständen) isomeren *Superoxyden* (mit höherwertigem Metall) diejenigen

tautomerer Stoffe sind: $\text{Me} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \text{Me} \begin{array}{c} \text{O} \\ \leftarrow \\ \text{O} \end{array}$ oder: $\text{Me} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \rightleftharpoons \text{Me} \begin{array}{c} \text{O} \\ \leftarrow \\ \text{O} \end{array}$. Ein

neues Verf., um zu einheitlichen Peroxyten zu gelangen, besteht in der *Einw. von wasserfreiem äth. H₂O₂-Lsgg. auf Metallalkyle vom Typus des Zinkäthyls oder auf Metallamide* (vgl. die B. von Hydrazizink, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1690; C. 1910. II. 280). Die Rk. verläuft im wesentlichen nach:



nicht unter B. von Alkoholen. Da bei beiden Rkk. das eine der Reaktionsprodd. (z. B. Äthan oder NH₃) gasförmig entweicht, so kann sich kein Gleichgewicht zu ungunsten des Peroxyts ausbilden, wie bei Rkk. in verd. wss. Lsg. Man schüttelt 30 g 30%ig. H₂O₂ mit 120 cem Ä. aus, trocknet durch 15-stdg. Stehenlassen unter zeitweiligem Umrühren mit wasserfreiem Na₂SO₄ in der Kälte, filtriert rasch von Na₂SO₄ unter Feuchtigkeitsabschluß und vermischt durch Zufießenlassen der H₂O₂-Lsg. in kleinen Portionen mit einer Lsg. von 5 g Zinkäthyl in 300 cem trockenem Ä. Schon beim ersten Zusatz fällt unter Gasentw. und starker Erwärmung ein weißer Körper aus; man saugt ab, wäscht unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß so lange mit trockenem Ä. aus, bis im Waschhüter keine Rk. auf H₂O₂ und auf Zinkäthyl mehr nachweisbar ist, und trocknet ätherfeucht über H₂SO₄ im Vakuum.

Dieses echte *Peroxyt des Zinks* zers. sich mit verd. SS. langsam unter O-Entw., und die Lsg. zeigt alle Rkk. von H₂O₂; das H₂O₂ wird vollständig abgespalten; von k. W. wird es nur äußerst langsam hydrolytisch gespalten; es zers. sich beim Erhitzen lebhaft unter O-Entw. und Hinterlassung von ZnO. Betreffs Einw. auf die photographische Platte vgl. EBLER, Ztschr. f. anorg. Ch. 22. 1633; C. 1909. II. 1834. — Die Best. des Zn geschah in dem bei 30—40° über H₂SO₄ im Vakuum gewichtskonstant gebrachten Präparat durch Lösen in verd. H₂SO₄, Fällung mit Soda als basisches Carbonat u. Wägung als Oxyd. Die Best. des Peroxytsauerstoffs (d. h. der Menge O, die mehr vorhanden ist, als einem normalen Oxyd entspricht) geschah durch Lösen in möglichst verd. H₂SO₄ ohne Temp.-Erhöhung u. Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄ in Ggw. eines großen Überschusses an H₂SO₄ bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Übereinstimmung von Permanganatverbrauch mit dem „entwickelten“ O zeigt, daß ein normales und nicht ein höheres Peroxyt des Zinks vorliegt. Die Best. von H und H₂O erfolgte im Schiffchen im Luftstrom durch Wägung des entwickelten H₂O vor und nach der Zers. des Peroxyts (H = 0,9%). Nach der Analyse ist es erwiesen, daß die Substanz das normale Zinksalz $\text{Zn} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 150—65. 8/6. [15/4.]; Chem.-Ztg. 35. 724. 4/7. Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

BLOCH.

Arthur Rosenheim und A. Garfunkel, *Zur Kenntnis der Kobaltinitrite*. Es wird nachgewiesen, daß die von HOFMANN u. BUCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3389; C. 1909. II. 1312) dargestellten Salze eines Kobalt-3-hydroxy-3-nitritanions zu derselben Körperklasse gehören, wie die komplexen Kobaltinitrite mit weniger als 6 Nitritgruppen im Anion von ROSENHEIM u. KOPPEL (Ztschr. f. anorg.

Ch. 17. 35; C. 98. II. 263); wahrscheinlich existieren 2 isomere Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite, eine Isomerieart, die nach der WERNERSchen Theorie existieren muß, aber bis jetzt noch nicht beobachtet werden konnte. Die Vff. stellten ferner eine neue Reihe von Verb., die Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite, her. — HOFMANN u. BUCHNER erhielten aus Guanidiniumcarbonat mit Kobaltaufsat, NaNO_2 und Essigsäure die Verb. $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_2]$, rote Nadeln, u. $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$, granatrote Prismen. Die Vff. gingen zur Darst. dieser Verb. direkt von konz. Lsgg. des reinen Kobalt-3-natrium-6-nitrits aus; mit 1 Mol. Guanidiniumcarbonat gibt letzteres das Salz $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; bernsteingelbe Tafeln (aus W.), braungelb l. in W.; die Lsg. ist auch in der Wärme beständig.

Mit 3 Mol. Guanidiniumcarbonat gibt eine Lsg. von 1 Mol. $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ bei gewöhnlicher Temp. das Salz $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$; große, granatrote, glänzende Krystalle (aus k. W.), tiefrot l. in W.; die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temp. beständig und zers. sich erst beim Kochen unter Abscheidung von Kobaltioxyd. Aus den Mutterlaugen krystallisiert eine Verb. von derselben Zus. $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$ in dunkelziegelroten Nadeln, die sich durch leichtere Löslichkeit und auch einige Fällungsrrk. unterscheiden. Wahrscheinlich liegt Stereoisomerie vor; nach dem WERNERSchen Oktaederschema müssen bei Koordinationsverb. mit 6 koordinierten Gruppen, von denen 3 sich von den anderen unterscheiden, Isomere auftreten können, indem die 3 gleichartigen Gruppen entweder die 3 Ecken einer Oktaederfläche einnehmen oder nicht. — Mit einer Lsg. von Thallonitrat gibt eine wss. Lsg. des weniger ll. Isomeren sofort das Salz $\text{TL}_2\text{H}[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$; als swl., mikrokrystallinischer, zinnoberroter Nd., sehr selbständig, wird selbst durch sd. W. nicht zers. Die Lsg. des 2. Guanidiniumsalzes bleibt mit Thallonitrat zunächst klar und gibt erst nach einigen Minuten glänzende, braunrote Nadeln der Verbindungen $\text{TL}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$; diese ist in W. viel löslicher, als das zinnoberrote Salz, die wss. Lsg. scheidet jedoch beim Kochen Kobaltioxyd ab. Beim Erwärmen mit Essigsäure fällt die zinnoberrote Verb. aus.

Das durch Einleiten nitroser Gase in eine wss. Suspension von je 1 Mol. frisch gefällten Kobaltcarbonats und Zinkcarbonats unter Kühlung entstehende Salz (ROSENHEIM, KOPPEL, l. c.) hat die Zus. $\text{ZnH}[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; purpurrote Prismen (beim Einengen über H_2SO_4 im Vakuum), ll. in W. und absol. A.; die Lsgg. zers. sich bald. Auch in trockenem Zustand gibt das Salz bald salpetrige S. ab und verwittert. Die wss. Lsg. gibt mit Thallonitrat sofort das zinnoberrote Thalliumsalz $\text{TL}_2(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$, mit AgNO_3 die Verb. $\text{Ag}_2\text{H}[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{NO}_2)_3]$. — Als Zwischenglieder zwischen den Kobalt-6-nitriten und den Kobalt-3-hydroxo-3-nitriten existiert noch eine Reihe von Kobalt-2-hydroxo-4-nitriten, von den in reinem Zustand nur das Strontiumsalz darstellbar ist, und zwar in analoger Weise wie das obige Zinksalz. $\text{SrH}[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, granatrote, kleine Prismen, l. in W. Gibt sowohl fest als in Lsg. HNO_3 ab.

Um die Darstellungsweise der Kobalt-3-hydroxo-3-nitrite zu verbessern, und weitere Metallsalze dieser Reihe zu erhalten, ließen die Vff. auf Kobalt-3-natrium-6-nitrit Salze sehr schwacher, leicht hydrolytisch abspaltbarer SS. einwirken, und andere Metallacetylacetonate. [Anm.: Zink- u. Cadmiumacetylacetonat, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ und $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, aus den Sulfaten mit Na-Acetylacetonat; weiße Nadeln aus w. absol. A.] In letzterem Fall entstehen indes Salze eines einwertigen komplexen Anions. — Konz. Lsgg. von Kobalt-3-natrium-6-nitrit liefern beim Verreiben mit Metallacetylacetonaten in der Kälte die Verb. $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die man am besten aus einer konz. wss. Lsg. von Na-Acetylacetonat mit einer konz. Lsg. von $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ erhält; purpurrote Nadeln (aus k. W.). Das W. ist als Krystallwasser enthalten und nicht im Anionkomplex gebunden; über H_2SO_4 im Vakuum entweicht es rasch. Bei 30° krystallisiert die Verb. $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$

wasserfrei in hellroten Nadeln. Die wss. Lsg. gibt mit den Salzsgg. einwertiger Elemente charakteristische Ndd. — $K[Co(C_6H_7O_2)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$, feine, hellbräunlich-rote Nadeln. Diesem Salz äußerlich gleich sind Ammonium-, Caesium- und Rubidiumsalz. — $Tl \cdot [Co(C_6H_7O_2)_2(NO_2)_2]$, mikrokristallinischer, bräunlichgelber Nd. — $Ag \cdot [Co(C_6H_7O_2)_2(NO_2)_2]$, aus einer verd. Lsg. des Na-Salzes mit verd. $AgNO_3$ -Lsg.; rotbraune Nadeln. Setzt man konz. $AgNO_3$ -Lsg. zu einer gesättigten Lsg. des Na-Salzes, so fällt ein dunkelgelber Nd. der Zus. $Ag_3[Co(C_6H_7O_2)_2(NO_2)_2]$ aus.

Beim Kochen einer wss. Lsg. des Salzes $Na[Co(C_6H_7O_2)_2(NO_2)_2]$ scheiden sich braune, flockige Zersetzungsprodd. und daneben tief dunkelgrüne Krystalle ab; letztere sind *Kobaltiacetylacetonat*, $Co(C_5H_7O_2)_3$, F. 240°. — Gibt man zu einer konz. Lsg. von 1 Mol. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 1 Mol. Na-Acetylacetonat u. nach dem Auskrystallisieren des obigen Salzes zur Lauge nochmals 2 Mol. Na-Acetylacetonat, so erstarrt die Lsg. zu einem Brei von Krystallen eines *Acetylacetonats des 2-wertigen Kobalts*, $Na[Co(C_5H_7O_2)_3]$; feine, hellrosa gefärbte Nadeln, fast unl. in W. u. A. Die Verb. gibt die Farbbrk. des Acetylacetons mit $FeCl_3$, während diese bei den Lsgg. der obigen komplexen Kobalt-2-acetylacetonato-2-nitrite ausbleibt. — Außer Acetylaceton bilden auch andere 1,3-Diketone, wie Benzoylaceton u. Acetessigester, gut krystallisierende komplexe Kobaltverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1865—73. 8/7. [19/6.*] Berlin. Wissenschaftl.-Chem. Lab.) HÖHN.

Carlo Sandonnini, *Doppelsalze von Bleifluorid und den übrigen Halogeniden des gleichen Metalles*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 172; C. 1911. I. 1347.) Das System $PbBr_2 \cdot PbF_2$ ist dem System $PbCl_2 \cdot PbF_2$ analog. Das eutektische Gemisch $PbBr_2 \cdot PbBr_2 \cdot PbF_2$ liegt bei 7,5 Mol.-% PbF_2 u. bei der Temp. 349°. Das System $PbJ_2 \cdot PbF_2$ hat ein stark von den beiden anderen (Chlorid und Bromid) abweichendes Schmelzdiagramm. Auch hier existiert ein beim Schmelzen zersetzbares Doppelsalz $PbS_2 \cdot 4PbF_2$; aber im Gegensatz zum Chlorid schm. auch $PbS_2 \cdot PbF_2$ unter Zers. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 253—57. Padua. Lab. für allgem. Chemie an der Univ.) BYK.

W. Ipatjew und W. Werchowski, *Über das Verdrängen der Metalle aus wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken*. II. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2079; C. 1909. II. 334.) Nach neuen Unterss. ist der Reaktionsverlauf: $CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$; die B. von basischem Salz und Cu_2O sind Nebenrkk., da z. B. durch geringen Zusatz von H_2SO_4 zur Kupfersulfatlsg. die B. derselben vermieden wird. — Bei einem Vers. mit $\frac{1}{10}$ -n. *Kupfersulfatlsg.* bei 90° und 25 Atmosphären war nach 10—15 Stdn. im Nd. bloß basisches Salz zu beobachten; darauf erschienen Krystalle von Cu_2O , die das basische Salz völlig verdrängten; nach 40—50 Stdn. erschienen kleine, glänzende Krystalle von Cu unter Verschwinden des Cu_2O ; nach 4—7 Tagen ist nur Cu im Nd. fast quantitativ. — Bei höheren Drucken geht der Prozeß schneller vor sich, bei niederen langsamer. — Die B. von $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ ist eine Folge von Hydrolyse, die auch bei gewöhnlichem Kochen einer Kupfersulfatlsg. an der Luft bis zu 4% im Laufe von 7 Tagen sich zeigt. Die B. von Cu_2O geht nur in Ggw. von Wasserstoff vor sich bei genügend hohen Temp.: bei 50° und 700 Atmosphären entsteht in 7 Tagen kein Cu_2O , bei 60° und 600 Atmosphären schon in 2 Tagen. Die Anwesenheit von Cu_2O und basischem Salz ist nur möglich, bis die Konzentration der H_2SO_4 eine gewisse Grenze erreicht hat, wonach Auflösung beginnt. Es besteht wohl ein Gleichgewicht zwischen sich ausscheidendem und sich auflösendem Kupfer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1755—58. 8/7. [19/6.] Petersburg. Lab. d. Militär-Akad.) FRÖHLICH.

Erich Tiede und Franz Fischer, *Über die Destillation des Zinns im Vakuum*. Wegen seines außerordentlich hohen Kp. ist eine einwandfreie Dest. des Zinns bisher nicht gelungen. Vff. konnten in einem evakuierten Quarzrohr im HERAEUS-schen Ofen aus einer Legierung gleicher Teile Sn und Pb letzteres quantitativ abdestillieren. Erhitzt man in dem App. gewöhnliches Sn, so bildet sich an der Wandung ein geringer Beschlag von Pb (Verunreinigung); steigert man die Temp., so ist das gute Vakuum nicht aufrecht zu erhalten, da der Quarz Luft diffundieren läßt. Ein App., der erlaubt, im besten Vakuum hohe Temp. zu erreichen, wird im Original an Hand einer Abbildung erläutert. Der Heizkörper, eine elektrisch erhitze Platindrahtspirale, liegt im Destillationsraum, einem durch W. gekühlten Glasrohr. — Beim Erhitzen einiger g reinsten Zinns (in einem Schiffchen aus Porzellan oder Magnesia) zeigt sich nach etwa 1 Stde. an der kalten Glaswand ein rein messinggelber Beschlag, der sich rasch vermehrt, allmählich dunkelbraun bis schwarz wird u. schließlich in Schuppen abblättert. Im äußersten, bis zur Öffnung des Ofens reichenden Ende des Schiffchens, sowie auf seinem Rand und an der inneren Seite des Heizrohres finden sich silberweiße Kügelchen von destilliertem Sn. — Die gelben Beschläge bestehen aus Zinn-Schwefelverbb., die aus dem Zinn abdampfen.

(Gibt man zu einer stark salzsauren wss. Lsg. von wenig H_2S tropfenweise Sublimatlg., so entsteht eine citronengelbe Trübung, bezw. Fällung; sehr empfindliche Rk. auf Schwefelwasserstoff, die in stark salzsaurer Lsg. der Pb-Rk. weit überlegen ist.) Sämtliche Zinnsorten des Handels entwickeln mit HCl einen Wasserstoff, der auf Bleipapier Einw. zeigt. — In einem anders konstruierten Ofen (Fig. im Orig.) zeigte sich der gleiche Beschlag. — Zur Herst. von möglichst reinem, besonders schwefelfreiem Sn versetzten Vff. reines Zinntetrachlorid mit HNO_3 und reduzierten das gebildete SnO_2 mit elektrolytischem H in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr zu Metall. Das auf diesem Wege gewonnene Zinn lieferte beim Auflösen in HCl ein Gas, das Bleipapier nicht schwärzte; es gab bei der Dest. an der Glaswand einen schwarzen metallischen Beschlag von sehr fein verteiltem Zinn. Als Vff. diesen kurze Zeit an der Luft des Laboratoriums liegen ließen, zeigte der aus ihm entwickelte H schwache Rk. mit Bleipapier. Sn ist also außerordentlich empfindlich gegen H_2S . Vgl. auch das Ref. auf S. 413. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1711—17. 8/7. [10/5.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

Erich Müller, *Herstellung kolloider Vanadinsäure nach einer neuen Dispersionsmethode*. Während Vanadinsäure sich gewöhnlich nur wenig in W. mit gelblicher Farbe löst, erhält man mit geschmolzener, in k. W. abgeschreckter Vanadinsäure eine braune, kolloidale Lsg., aus welcher die S. durch einen Tropfen NH_4Cl -Lsg. als braune, amorphe, flockige M. ausgefällt wird; durch Waschen mit dest. W. wird das gefällte Gel wieder gel. Der Abdampfückstand der wss. Lsg. löst sich dagegen nicht, ist aber chemisch sehr reaktionsfähig (z. B. in w. verd. NaOH rasch l.). — *Kolloides Chlorsilber* ließ sich nach diesem Verf. nicht herstellen. (Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 8. 302—3. Juni. [2/5.] Stuttgart.) GROSCHUFF.

G. Bruni und D. Meneghini, *Bildung metallischer fester Lösungen durch Diffusion im festen Zustand*. Da die Eigenschaften der festen Lsgg. der Metalle ineinander häufig stark von dem Mittelwerte der Komponenten abweichen, so liegt in deren Messung eine Methode zum Nachweis der festen Lsg. Es wird die elektrische Leitfähigkeit der Metallkombination Kupfer-Nickel untersucht. Auf einem Ni-Draht wurde galvanisch so viel Cu niedergeschlagen, daß das Verhältnis 60% Cu zu 40% Ni dem des Konstantans entsprach. Der Draht wurde in einem Widerstandsofen auf 1000° erhitzt, wobei er noch 180° unterhalb des F. des leichter

schmelzenden Metalls, Cu, blieb. Von Zeit zu Zeit wurde die Erhitzung unterbrochen und der Widerstand bei 15° gemessen, um den Fortschritt der B. der festen Lsg. zu kontrollieren. Der Widerstand stieg nach einer kleinen Erniedrigung in den ersten Stunden, die auf ein Kompakterwerden des Cu zurückgeführt wird, bis auf das 10-fache seines ursprünglichen Wertes, wobei er den nach den Dimensionen des Drahtes dem Konstantan entsprechenden Wert annimmt. Auch dem Ansehen nach besteht er nunmehr aus reinem Konstantan. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 671—74. 7/5. Padua. Lab. f. metallurgische und technische Chemie der Scuola di applicazione per gli ingegneri an der Univ.) BYK.

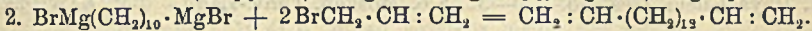
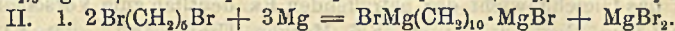
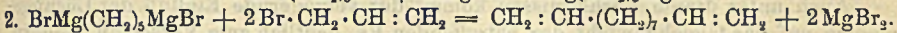
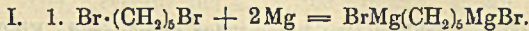
Organische Chemie.

S. Gabriel, *Über einige Verbindungen aus der Propanreihe*. Dem von HILDESHEIMER (Ber. Dtsch Chem. Ges. 43. 2801; C. 1910. II. 1887) beschriebenen *Phthalimidodibrompropan* vom F. 147° kommt eine der beiden Formeln $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (I.) und $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr$ (II.) zu, von welchem die erstere von dem genannten Autor bevorzugt wird. Der Vf. hat die Verb. I. dargestellt; sie ist verschieden von der Verb. von HILDESHEIMER, der demnach die Formel II. zukommt. — *Phthalimidobromaceton*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus Phthalimidoaceton mittels PBr_3 oder mittels Br in Chlf. Nadeln aus Bzl., F. 147—148°. Gibt mit Phthalimidkalium bei ca. 170° das Diphthalimidoaceton. — *Phthalimidooxyaceton*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus der Bromverb. mittels Na-Acetat bei ca. 170°. Nadeln aus A., F. 141—142°. — Der Bromkörper wird beim Kochen mit W. in Phthalimid und Methylglyoxal gespalten, welches aus dem primär gebildeten Dioxyaceton (vgl. PINKUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 36; C. 98. I. 460) entsteht. — *Phthalimidodibromaceton*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus Phthalimidoaceton oder dem obigen Monobromkörper mittels Br in Bzl. Nadeln aus Bzl., F. 126 bis 127°. Wird beim Kochen mit W. in HBr, Phthalimid und Brommethylglyoxal gespalten. — *Phenylhydrazon des Brommethylglyoxals*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus der bei der Spaltung der Dibromverb. erhaltene wss. Lsg. mittels Phenylhydrazin. Mahagonifarbene, oblonge Tafeln und Nadeln aus A.; F. 164—166° (Zers.). — *Phthalimidotribromaceton*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr_2$. Aus Phthalimidoaceton und Br in Bzl. bei 50—60°. Stäbchen aus Bzl., F. 146—147°. Gibt beim Kochen mit W. Phthalimid und Dibrommethylglyoxal. — *Phenylhydrazon des Dibrommethylglyoxals*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CHBr_2$. Aus Phenylhydrazin und der bei der Spaltung des Tribromkörpers erhaltenen Lsg. Gelbe Nadeln aus A., F. 174—175°. — *Phthaliminotetrabromaceton*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CBr_3$. Aus dem Tribromkörper und Br auf dem Dampfbad oder aus Phthalimidoaceton und Brom bei 80°. Blättchen aus Bzl., F. 153—154°. Wird beim Kochen mit W. unter B. von HBr, Phthalimid und $CHBr_3$ gespalten. — Der Di-, Tri- und Tetrabromkörper geben beim Behandeln mit Alkalien Blausäure.

Propenylphthalimid (*Phthalimido- α -propen*), $C_8H_4O_2 : N \cdot CH : CH \cdot CH_3$. (JOHNSON, JONES, Amer. Chem. Journ. 45. 343; C. 1911. I. 1827.) Bei der Dest. von rohem Phthalimido-n-butyrylchlorid im Vakuum. Gelbe Blättchen und Tafeln aus A., F. 150°. — Zum Vergleich mit der letztgenannten Verb. $C_8H_4O_2 : N \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ wird das isomere *Phthalimidotrimethylen* (siehe nebenst. Formel) aus Aminomethylen und Phthalsäure dargestellt. Tafeln aus A.; F. 135—136°; addiert kein Br. — *Phthalimido- α, β -dibrompropan*, $C_8H_4O_2 : N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus dem obigen Propenylkörper mittels Br in Chlf. Sechsheitige Krystalle aus Lg., F. 105—106°. Gibt bei der Spaltung mit W. Phthalimid und Acetol, welches sich durch Umlagerung aus

dem primär entstehenden α -Oxypropionaldehyd bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1905—15. 8/7. [21/6.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

I. Reformatzki, E. Grischkewitsch-Trochimowski und A. Semenzow, *Über $\Delta^{1,10}$ -Undekadien und $\Delta^{1,15}$ -Hexadekadien*. Nach folgenden Gleichungen bilden sich genannte KW-stoffe aus Dibrompropan, Allylbromid und Mg:



Undekadien (I.), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$; 10,5 g Magnesiumband wurden in äth. Lsg. mit 50 g 1,5-Dibrompentan aufgelöst, mit 55 g Allylbromid versetzt und nach Beendigung der Rk. 4 Stdn. lang gekocht. Kp_{12} 76°, Kp_{765} 187°, D_{20}^4 0,7671, $n_D^{20} = 1,43497$, farblose, bewegliche Fl. Ausbeute 9 g. — Mit Brom in äth. Lsg. entsteht ein *Tetrabromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_4$, dickflüssige, farblose Fl. Bei der Oxydation des KW-stoffs mit KMnO_4 entsteht eine krystallinische Säure vom F. 105—107° (*Azelainsäure?*). — Neben dem Undekadien wurde bei der Darst. eine höher siedende Fraktion erhalten: *Hexadekadien* (II.), $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$, Kp_3 142—147°, F. —14 bis —12°, D_{13}^{14} 0,8149, $n_D^{13} = 1,45612$, farblose, bewegliche Fl. Ausbeute 4,5 g. Mit Brom entsteht ein *Tetrabromid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_4$, dickflüssiges, rötlich gefärbtes Öl. — Beide KW-stoffe geben mit fl. N_2O_3 in einer Lsg. von PAe. hellgrüne Additionsprodd. — Weiter wurden vom Vff. dargestellt 1,4-Dodekadien aus Trimethylenbromid, Mg und Allylbromid, sowie Dimethyldodekadien aus dem Glykol $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1885—86. 8/7. [Mai.] Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

Shinkichi Horiba, *Über das Gleichgewicht im System: Wasser, Äthylalkohol und Äthyläther*. Während sich W. und Ä. miteinander nur beschränkt mischen, wird durch Zusatz gewisser Mengen A. vollständige Mischbarkeit erzielt. Um die *konjugierten Punkte* der Wasser- und der Ätherschicht festzustellen, wurden die beiden Schichten auf ihr spezifisches Gewicht, auf ihren Brechungsindex und auf ihre Zähigkeit hin untersucht. Es konnte so das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 25° aufgenommen werden, dessen kritischer Punkt bei 4,0 Tln. H_2O , 28,4 Tln. A. u. 31,6 Tln. Ä. liegt. (Mem. Kyoto 3. 63—76. April 1911. [Nov. 1910.]

MEYER.

W. Tschelinzew und W. Konowalowa, *Über den Einfluß der Masse reagierender Stoffe auf die Bildung der Oxoniumdibromide in verschiedenen organischen Lösungsmitteln*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1614; C. 1911. I. 1499.)

Lösungsmittel	x =	%ig. Ausbeute d. Dibromids bei Einw. von x Molen Ä.				
		1	2	3	4	5
CS_2		15,3	21,0	23,6	23,6	23,6
CCl_4		26,7	39,6	45,4	48,4	49,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$		54,2	62,2	65,9	67,6	69,2
Benzin		63,3	69,8	70,8	71,0	71,0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$		67,9	76,7	79,8	82,8	85,2
CHCl_3		68,0	74,9	78,0	79,3	79,3
C_6H_6		69,0	72,8	74,3	74,8	75,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		82,3	85,0	86,5	87,9	89,1

Zur Aufklärung des Einflusses des Lösungsmediums auf den Verlauf chemischer Prozesse haben Vff. die von ihnen früher untersuchte *B. des Oxoniumdibromids*

$[(C_2H_5)_2O + Br_2 = (C_2H_5)_2OBr_2]$ in Lsgg. von Bzl., Bzn., Chlf., CCl_4 , Äthylbromid, Äthylenbromid, Brombenzol und CS_2 weiter studiert, indem sie den Verlauf dieser Rk. bei wachsendem Überschuß der einen Komponente (des Ä.) calorimetrisch verfolgt hatten. Die von ihnen erhaltenen Resultate sind in obiger Tabelle schematisch zusammengestellt worden, die die gebildeten Mengen des Dibromids durch Einw. von einer, zweier, drei, vier u. fünf Molekeln des Ä. pro einer Brommolekel angibt.

Auch unter diesen Verhältnissen kommt der verzögernde Einfluß der Lösungsmedien auf das Gleichgewicht der betreffenden Rk. deutlich zum Vorschein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 620—32. 8/6. Moskau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

W. Tschelinzew und W. Konowalowa, *Über den Einfluß der Konzentration reagierender Stoffe auf die Bildung der Oxoniumdibromide in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. vorstehendes Ref.) In Fortsetzung der vorgehenden Unters. haben Vff. den Einfluß der Konzentration der reagierenden Stoffe (Ä. und Br) auf die *B. des Oxoniumdibromids* in verschiedenen organischen Lösungsmitteln calorimetrisch verfolgt. Die Ergebnisse ihrer diesbezüglichen Unters. sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden, die die %ig. Ausbeute des gebildeten Oxoniumdibromids bei äquivalentem Verhältnis beider Komponenten und den angegebenen drei verschiedenen Konzentrationen derselben in Lsg. angibt:

im Lösungsmittel:	Ausbeute des Dibromids in % bei folgenden Konzentrationen der Komponenten in Molen pro Liter:		
	2,5	1,5	0,9
CS_2	15,3	10,4	6,4
CCl_4	26,7	15,5	10,1
C_2H_5Br	54,2	6,1	4,6
Benzin	63,3	43,4	14,5
$C_2H_4Br_2$	67,9	3,7	1,2
$CHCl_3$	68,0	38,6	17,7
C_6H_6	69,6	10,5	5,6
C_6H_5Br	82,3	40,8	10,8

Das Verhältnis der Ausbeuten für verschiedene Konzentrationen der reagierenden Stoffe ist in verschiedenen Lösungsmitteln derart verschieden, daß hierdurch sogar die Reihenfolge jener Lösungsmittel hinsichtlich ihres hemmenden Einflusses auf die betreffende Rk. geändert wird. — Zu demselben Ergebnis führten weitere Verss. der Vff., bei denen das Mengenverhältnis des Lösungsmediums zu den reagierenden Stoffen in noch weiteren Grenzen geändert wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 633—50. 8/6. Moskau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

William Parry, *Synthese von Pinakonen.* Teil I. Die aus α -Oxyisobuttersäureäthylester und GRIGNARD'schen Verb. entstehenden Pinakone werden beschrieben. — *Pinakonhydrat*, $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, $6H_2O$, Tafeln aus Wasser, F. 44—47°. — β -Methyl- γ -äthylpentan- β, γ -diol, $C_8H_{18}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp_{20} 100°; zerfällt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in W. und Diäthylisopropenylcarbinol, $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$, Öl, Kp_{767} 150—152°. — β -Methyl- γ -propylhexan- β, γ -diol, $C_{10}H_{22}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot OH$, farbloses Öl, Kp_{15} 105°. — α, α -Diphenyl- β -methylpropan- α, β -diol, $C_{16}H_{18}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 89—89,5°, sl. in organischen Fl. außer PAe.; wird durch Acetanhydrid in Ggw. von etwas H_2SO_4 in *asymm. Di-*

phenyldimethyläthylenoxyd, $C_{16}H_{16}O = \overbrace{C(CH_3)_2 \cdot C(C_6H_5)_2}^O$, farblose Prismen aus verd. A., F. 44—45°. — α, α -Dibenzyl- β -methylpropan- α, β -diol, $C_{18}H_{22}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, farblose Prismen aus verd. A., F. 47—48°; als Nebenprod. entsteht etwas Dibenzylisopropenylcarbinol, $C_{18}H_{20}O = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, Öl, Kp.₁₂ 165—168°. — α, α -Dinaphthyl- β -methylpropan- α, β -diol, $C_{24}H_{22}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$, Krystalle aus A., F. 166—166,5°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1169—74. Juni. Crosby. Liverpool. Merchant Taylors School.) FRANZ.

John Jacob Fox und Arthur Josiah Hoffmeister Gauge, *Mannitoborsäure*. Die *Mannitoborsäure*, $C_6H_{15}O_8B$, deren Existenz bisher nur aus der Steigerung der Drehung von Mannitlsgg. durch Borsäure erschlossen worden war, erhält man in farblosen Prismen, F. 89,5°, wenn man 12 g Mannit und 8,2 g Borsäure durch Kochen mit 90 cem A. zur Auflösung bringt und die erhaltene Lsg. längere Zeit verschlossen stehen läßt. Die S. kann nicht umkrystallisiert werden. $NH_4 \cdot C_6H_{14}O_8B$, $Ca(C_6H_{14}O_8B)_2$, $Ba(C_6H_{14}O_8B)_2$ und $Ag \cdot C_6H_{14}O_8B$ sind krystallinisch und gegen W. viel beständiger als die freie Säure. Aus den Änderungen der Drehungen wss. und alkoh. Lsgg. mit den Konzentrationen geht hervor, daß Erhöhung der Konzentrationen der Komponenten die B. der Mannitoborsäure begünstigt; auch wird die Löslichkeit des Mannits in A. durch Borsäure erhöht. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1075—79. Juni. East London College.) FRANZ.

J. v. Braun und W. Sobecki, *Die Grignardsche Reaktion in ihrer Anwendung auf Dihalogenverbindungen. I.* Die Vf. erörtern eingehend die Reaktionsmöglichkeiten bei der Einw. von Mg auf Dihalogenverb. der Fettreihe und fassen ihre Betrachtungen kurz dahin zusammen, daß hierbei 1. die B. einer Reihe von cyclischen KW-stoffen u. 2. diejenige einer Reihe von offenen Verb. $BrMg-X-MgBr$ und $BrMg-X-Br$ zu erwarten ist, in denen das Kohlenstoffgerüst eine variierende Länge besitzen kann, aber stets ein Multiplum der im Ausgangsmaterial enthaltenen Kette darstellen muß. Die Feststellung dieser Möglichkeiten erfolgt bei dem 1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan, 1,7-Dibromheptan und 1,10-Dijoddecen in der Weise, daß ein Ersatz sämtlicher, im Reaktionsgemisch enthaltener $BrMg$ -Gruppen durch H oder CO_2 herbeigeführt wird, und die Reaktionsprodd. in geeigneter Weise getrennt werden. Es hat sich aus den Verss. ergeben, daß die Abspaltung von Halogen aus einem Molekül des Dihalogenids (B. eines cyclischen KW-stoffes, bezw. eines Olefines von gleicher Kohlenstoffzahl wie das Ausgangsmaterial), die bei dem Äthylen- und Trimethylenbromid als Hauptreaktion auftritt, vom Tetramethylenbromid ab vollständig aufhört, daß sich eine einseitige „Grignardierung“ in merklichen Umfange nicht nachweisen läßt, daß aber durch Verkettung von zwei und mehr Molekülen des Dihalogenids die B. der Verb. $Br \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x Br$, $Br \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x \cdot Br$, $Br \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x \cdot [CH_2]_x \cdot Br$ und die noch höherer Homologen stattfindet, und zwar in einem Umfange, der in Summa fast immer ungefähr gleich ist dem Umfange, in welchem das n. Reaktionsprod. $BrMg \cdot [CH_2]_x \cdot MgBr$ entsteht. — Auch die weiteren Umsetzungen einer Dimagnesiumverb. $BrMg \cdot [CH_2]_x \cdot MgBr$ gestalten sich komplizierter, indem einerseits, wie bei der Einw. von CO_2 , teils offene, teils ringförmige Verb. entstehen können, andererseits die endständigen Gruppen einer solchen Dimagnesiumverb. sich nicht unbedingt gleichartig verhalten (s. u. Vers. mit Aceton).

1,4-Dibrombutan gibt mit Mg in äth. Lsg. ein zähes, in Ä. wl., beim Abkühlen erstarrendes Öl. Cyclobutan und n. Buten werden bei der Umsetzung nicht gebildet. Bei der Einw. von CO_2 auf das Reaktionsprod. erhält man ein Gemenge von Prodd., aus dem sich *Cyclopentanon*, *Sebacinsäure* u. nicht ganz reine *Dodeka-*

methylendicarbonensäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot[\text{CH}_2]_{12}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ isolieren lassen. — 1,5-Dibrompentan gibt mit Mg ein dickes, in Ä. wl. Öl. Cyclopentan entsteht bei der Rk. nicht. Zersetzt man das Mg-Reaktionsprod. mit W., so erhält man *Pentan*, *n-Decan*, *Pentadecan* und *Eikosan* (F. 37°) neben höheren Homologen des Eikosans. — Das aus 1,7-Dibromheptan und Mg erhaltene Reaktionsgemisch gibt nach der Zers. mit W. *n-Heptan* und *Tetradecan* neben anderen Prod. — Bei der Einw. von CO_2 auf das Mg-Reaktionsprod. des 1,7-Dibromheptans entsteht neben anderen Prodd. *Azelainsäure*. — Das bei der Einw. von Mg auf 1,10-Dijoddecan erhaltene Gemisch von Umsetzungsprodd. liefert nach der Zers. mit W. *Decan*, *Eikosan* u. ein hochsd. Prod., das im wesentlichen aus Tetrakontan, $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$, bestehen dürfte, u. nach der Behandlung mit CO_2 *Dodekamethylendicarbonensäure* neben einem untrennbaren Gemisch von höheren Homologen.

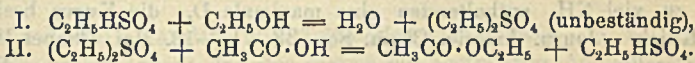
Läßt man auf das aus 1,5-Dibrompentan u. Mg dargestellte Reaktionsgemisch Aceton einwirken und zers. das Prod. mit Essigsäure, so erhält man eine citronen-ähnlich riechende Fl. Diese liefert bei der Dest. unter 12 mm Druck bei 60—180° ein Öl, das alle aus $\text{BrMg}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{MgBr}$ u. Aceton gebildeten Prodd. enthält. Aus dem letztgenannten Öl werden durch fraktionierte Dest. ein Alkohol $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$, ein nicht näher charakterisierter, ungesättigter KW-stoff $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$, ein ungesättigter Alkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ und ein Glykol $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ isoliert. — Verb. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}_3$. Aromatisch riechende Fl., Kp. 160—162°. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Nach Citronellol riechende Fl., Kp.₁₄ 107—109°, D_4^{20} 0,8467; $n_D = 1,45512$. Vielleicht liegt in dieser Verb. ein Gemenge der beiden durch obige Formeln gekennzeichneten Alkohole vor. — Glykol, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. (v. BRAUN, WALLACH-Festschrift S. 374; C. 1909. II. 1992.) Krystalle aus Ä. + Lg., F. 77°; Kp.₁₂ 135—145°. — Dibromid, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Br}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$. Aus dem Glykol $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$ mittels HBr in Eg. Dickes Öl. Gibt beim Kochen mit Pyridin unter Abspaltung von 2 Mol. HBr ein Gemenge von 2 oder 3 doppelt ungesättigten KW-stoffen $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$, deren Trennung sich nicht durchführen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1918—31. 8/7. [22/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Ryuji Abe, *Über saures Natriumacetat*. Natriumacetat vermag mit Essigsäure mehrere saure Salze zu bilden. Um die Zus. dieser Salze festzulegen, wurde die Löslichkeit des CH_3COONa bei 20° in Essigsäurelsgg. verschiedener Konzentration bestimmt. Das so gefundene Dreiecksdiagramm deutet auf die Existenz der Salze $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{COONa}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ hin, die auch schon von WASELIEFF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 753) beschrieben wurden. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Univ. 3. 13—17. März 1911. [Okt. 1910.] MEYER.

Yukishi Osaka und **Ryuji Abe**, *Über die Löslichkeit des Strontiumacetats und über den Umwandlungspunkt seiner Hydrate*. Die Löslichkeit des *Strontiumacetat-tetrahydrats* steigt von 36,93 g wasserfreiem Salz in 100 g W. bei 0,05° bis auf 43,61 g bei 10,00°, während die des *Halbhydrats* von 43,50 g bei 8,00° mit steigenden Temp. abnimmt, bei 83° durch ein Minimum mit ungefähr 36 g geht und dann wieder steigt. Der Umwandlungspunkt zwischen dem bei tieferen Temp. bestehenden Tetrahydrat und dem Halbhydrat liegt bei 9,4°. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Univ. 3. 51—54. April.) MEYER.

J. B. Senderens und **J. Aboulenc**, *Katalytische Darstellung von Estern auf nassem Wege aus Fettsäuren*. (Vgl. SENDERENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 392. 530; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 370; C. 1910. II. 1365. 1528; 1911. I. 1809.) Erhitzt man ein äquimolekulares Gemisch von *Essigsäure* und 95%ig. Äthyl-

alkohol etwa 1 Stde. lang, so erhält man 17,8% der Theorie an Essigsäureäthylester. Erhitzt man in Ggw. von 10 g wasserfreiem Aluminiumsulfat, so steigt die Ausbeute an Ester auf 62,2%. Dieses Resultat ist nicht auf eine einfache Absorption von W. zurückzuführen, denn bei Anwendung von wasserhaltigem Sulfat steigt die Ausbeute immer noch auf 36%, während das begierig W. anziehende wasserfreie Natriumsulfat keine derartige Wrkg. hervorruft. Auch gibt Kaliumdisulfat trotz seiner geringen Affinität für W. noch bessere Resultate; bei Anwendung von 10 g steigt die Ausbeute auf 82% der Theorie. Man könnte wie beim Acrolein annehmen, daß das KHSO_4 mit A. eine Zwischenverb. (K-Äthylsulfat) bildet, welche mit Essigsäure Essigester bildet und dabei KHSO_4 regeneriert. Möglicherweise spielt auch die freie Schwefelsäure eine Rolle, welche von der Umwandlung des Bisulfats in neutrales Sulfat herrührt. Nach BERTHELOT beruht die steigende Wrkg. der Schwefelsäure auf die Esterausbeute auf der Wärme, welche durch die Hydratisierung der Schwefelsäure hervorgerufen wird, derart, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit und -grenze wachsen müßten mit der Menge der angewandten H_2SO_4 . Diese Theorie trifft nur für die Esterifizierung aromatischer SS. zu, wo das Carboxyl direkt am Benzolkern haftet, nicht aber für die Esterifizierung fetter SS. und aromatisch substituierter Fettsäuren. Gibt man z. B. bei 1-stdg. Erhitzen eines 200 cem-Gemisches äquimolekularer Mengen Essigsäure und 95%ig. A. 10 Vol.-% H_2SO_4 zu, so beträgt die Esterausbeute 86,5%. Dieselbe Ausbeute wird aber mit 2 und auch nur mit 1% H_2SO_4 erreicht. Die Rolle der H_2SO_4 ist bei diesem Prozeß also eine katalytische, und zwar ist der Überträger die bei der Temp. dieses Prozesses beständige *Äthylschwefelsäure*:



Kaliumdisulfat, wasserfreies Aluminiumsulfat und Schwefelsäure wirken in gleicher Weise auf die Gemische anderer Alkohole und Fettsäuren, und zwar wirkt immer 1—2 Vol.-% H_2SO_4 am besten, KHSO_4 wirkt hier schlechter als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Nach obiger Methode (mit H_2SO_4) werden nun die nachstehenden Ester industriell gewonnen: Ameisensäuremethyl- und -äthylester; Essigsäuremethyl-, -äthyl-, -propyl- und -amylester; Propionsäureäthylester; Isovaleriansäureisoamylester. Die Anwendung der organischen S. im Entstehungszustand verbessert die Ausbeute nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1671—73. [12/6.*]) BLOCH.

J. Th. Bornwater, *Wirkung von Oxalylchlorid auf Amine und Amide*. Bei Einw. von Oxalylchlorid auf Amine und Amide entstehen in der Regel Oxalyl-derivate von der Zus. $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$; zweilen verläuft aber die Rk. anders, und man erhält Carbonylderivate, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$. — Mit dem Chlorhydrat des Glykokolläthylesters reagiert Oxalylchlorid in Benzollsg. unter B. von *Oxalyl-di-glykokolläthylester*, $(\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Nadeln vom F. 143°; mit dem Chlorhydrat des Glycylglycinäthylesters unter B. von *Oxalyl-di-glycylglycinäthylester*, $(\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Blättchen vom F. 250°; mit dem Chlorhydrat des α -Aminopropionsäuremethylesters unter B. von *Oxalyl-di-(α -aminopropionsäuremethylester)*, $[\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$, weiße Nadeln; mit dem Chlorhydrat des Diglycylglycinäthylesters unter B. von *Oxalyl-di-(diglycylglycinäthylester)*, $(\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Nadeln vom F. 302° unter Zers.; mit dem Chlorhydrat des Glutaminsäurediäthylesters unter B. von *Oxalyl-di-(glutaminsäurediäthylester)*, $[\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$, Nadeln vom F. 94,5°.

Durch Kochen von Oxalylchlorid mit Acetamid in Benzollsg. erhält man *Diacetylharnstoff*; durch Kochen mit Chloracetamid *Carbonyldi-(chloracetamid)*, $\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$, weiße Nadeln vom F. 171°; mit Benzamid *Dibenzoylharnstoff*; mit Benz-

anilid *Oxalyldi-(benzanilid)*, $[\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$, Nadeln vom F. 210°; mit Acetyläthylamin *Oxalyldi-(acetyläthylamin)*, $[\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3]_2$, Krystalle vom F. 130°; mit Äthylurethan *Carbonyldi-(äthylurethan)*; mit Methyläthylurethan *Oxalyldi-(methyläthylurethan)*, $[\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$, weiße Nadeln vom F. 67°; mit as-Dimethylharnstoff *Carbonyldi-(as-dimethylharnstoff)*, $\text{CO}[\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, prismatische Krystalle vom F. 140°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1408—11. 10/5. [28/4.]) HENLE.

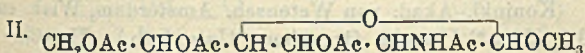
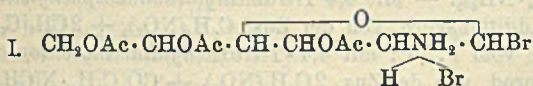
Robert A. Hall und **James M. Bell**, *Physikalische Eigenschaften wässeriger, Ammoniak und Citronensäure enthaltender Lösungen*. Die Schwierigkeit, beim Neutralisieren einer Citronensäurelsg. mit NH_3 den Endpunkt mittels eines Indicators zu bestimmen, veranlaßte die Vff., nach anderen Methoden hierfür zu suchen. Die Best. der Leitfähigkeit bietet ein gutes Mittel hierfür, da die Leitfähigkeit einer Citronensäurelsg. bei steigenden Zusätzen von Ammoniak steigt, bis der Neutralpunkt erreicht ist; hier hat die Kurve einen scharfen Knick und füllt bei weiterer Zugabe von NH_3 wieder langsam ab. Die Lage des Knickpunktes stimmt mit dem Neutralpunkt gut überein und ist von der Verdünnung unabhängig. Im Anfang durchläuft die Kurve ein Minimum, das vielleicht einer kleinen Verunreinigung der Citronensäure mit einer starken S. zuzuschreiben ist. — Ein anderes Mittel, den Neutralpunkt zu bestimmen, ist die Ausschüttlung der Lsg. mit Chl_f , welches NH_3 aus Lsgg., die mehr als 3 Mole pro Mol Citronensäure enthalten, u. nur aus solchen aufnimmt. — Auch die D. von Ammoniumcitratlsgg. kann zur Best. des Neutralpunktes dienen: die neutrale Lsg. besitzt gegenüber den zu wenig und den zu viel NH_3 enthaltenden eine maximale D., die Kurve besitzt einen scharfen Knick. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 711—18. Mai. Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) PINNER.

Emil Fischer und **Helmuth Scheibler**, *Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung*. VI. *Verwandlungen der β -Aminobuttersäure*. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2020; C. 1910. II. 464.) Die Vff. haben β -Aminobuttersäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mittels des Camphersulfoats des Methylesters in die optisch-aktiven Komponenten gespalten. Die aktive Aminosäure ließ sich auf zweierlei Weise in Oxyssäure verwandeln, einmal durch salpetrige S., dann durch Behandlung mit Nitrosylchlorid und nachfolgendes Kochen der entstehenden Chlorbuttersäure mit W. Beide Rkk. verlaufen nicht so glatt wie bei den α -Aminosäuren, außerdem findet ziemlich starke Racemisierung statt. Beide Wege führen von der gleichen Aminosäure zu den beiden optisch entgegengesetzten Oxyssäuren; aus d- β -Aminobuttersäure entsteht mit HNO_2 l- β -Oxybuttersäure, mit NOCl über die l- β -Chlor- die d- β -Oxybuttersäure. Es findet also wenigstens bei einer der angewandten Rkk. eine *Waldensche Umkehrung* statt. Diese ist also nicht mehr auf die α -substituierten SS. beschränkt (vgl. auch E. FISCHER, S. 127). Die Wrkg. der salpetrigen S., sowohl auf die aktive β -Aminobuttersäure, als auch auf ihren Methyl ester verläuft optisch im gleichen Sinne.

dl- β -Aminobuttersäuremethyl ester, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; dargestellt durch 24-stdg. Erhitzen von Crotonsäure mit wss. NH_3 auf 130—140°, Veresterung mit HCl -Gas und Zerlegung des HCl -Salzes mit methylalkoh. NH_3 ; stark riechende, farblose Fl.; Kp_{-13} 54—55°; D_{20} 0,993; ll. in W., A., Ä. u. Lg.; gibt beim Kochen mit viel W. die freie *dl*- β -Aminobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$; kugelige Aggregate von mkr. Nadeln (aus h. Methyl- + Äthylalkohol); F. unscharf 191—192° (korr.); zers. sich dabei unter Gas-Entw. — Das Cu-Salz bildet sich mittels CuO viel langsamer als bei den α -Aminosäuren (*Unterschied von β - und α -Aminosäuren*); es wird dargestellt aus der freien S. und Cu-Acetat in h. wss. Lsg.; Krystalle. — β -Naphthalinsulfo-

dl- β -aminobuttersäure, $C_4H_9O_4NS$; Prismen (aus 250 Tln. h. W.); F. 166—167° (korr.); ll. in A. und Essigester; kann wegen der geringen Löslichkeit in W. zur Abscheidung und Erkennung der Aminosäure benutzt werden. — β -Iminodibuttersäuremethylester, $C_{10}H_{19}O_4N$; entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Methyl-esters der Aminosäure; Kp.₁₃ 135°; D.²⁰ 1,044. — Nach Zugabe von d-Campher-sulfosäure in Methylalkohol zum dl-Methylester in Ä. kristallisiert im Eisschrank ein Salz aus (leichte, mkr. Nadelchen), aus welchem die *l*- β -Aminobuttersäure dargestellt wurde; Prismen (aus Methylalkohol); zers. sich gegen 220°, ohne zu schm., unter Gasentw.; ist in Methylalkohol weniger l. als die racem. S.; $[\alpha]_D^{20}$ in W. 0,1290 g, gel. zu 1,2947 g) = -35,2°. — Methylester; Kp.₁₃ 54—55°. — *d*- β -Aminobuttersäure; aus dem im Filtrat verbliebenen Camphersulfonat des Methyl-esters dargestellt; zeigt in den Eigenschaften Übereinstimmung mit den Antipoden. — Aus *l*- β -Aminobuttersäure und salpetriger S. entsteht d-Oxybuttersäure; aus *dl*- β -Aminobuttersäure und HNO₃ der Ester der Oxybuttersäure, aus *d*- β -Aminobuttersäuremethylester l-Oxybuttersäuremethylester. — β -Chlorbuttersäure, $C_4H_7O_2Cl$; aus β -Aminobuttersäure, gel. in starker HCl, u. NOCl nach 2—3 Tagen. — Ag· $C_4H_7O_2Cl$, der *l*- β -Chlorbuttersäure (aus *d*- β -Aminobuttersäure dargestellt); ziemlich lichtbeständige Nadeln. Bei der Umwandlung der Aminosäure in Chlorsäure findet keine starke Racemisation statt. — *d*- β -Chlorbuttersäure, Prismen (aus h. Lsg.); Kp.₁₃ 101°; F. 43—44,5° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ (0,02222 g, gel. in W. zu 2,2485 g) = +49,8°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,1387 g, gel. in Toluol zu 1,3576 g) = +46,6°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0309 g, gel. in $\frac{1}{4}$ -n. NaOH zu 0,3397 g) = +41,3°. — Ag-Salz; farblose Nadeln. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 566—86. [18/5.*]) BLOCH.

Marston Lovell Hamlin, *Ein Tetraacetylaminoglucosid*. Vf. hat aus Glucosamin ein Bromacetylderivat und aus diesem ein acetyliertes Aminoglucosid dargestellt. *1-Brom-3,5,6-triacetylglucosaminhydrobromid* (wahrscheinlich I.), aus Glucosamin u. Acetyl bromid. Weißes Pulver (aus Chlf.), bräunt sich bei 138°, schm. bei 153° unter Zers. Ll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. Ist identisch mit dem von IRVINE, MC NICOLL u. HYND (Journ. Chem. Soc. London 99. 250; C. 1911. I. 1045)



erhaltenen Prod. — Beim Schütteln mit Ag₂CO₃ in Methylalkohol entsteht ein Tetraacetylglucosaminmethylglucosid (II.), weißes, krystallinisches Pulver (aus A. + Amylace-

at), F. 150,5° (unkorr.), ll. in W., Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- u. Isoamylalkohol und Eg, wl. in Aceton u. w. Ä., praktisch unl. in Chlf., KW-stoffen, Äthyl- u. Amylacetat. Die Verb. ist kein Derivat des von FISCHER u. ZACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 132; C. 1911. I. 476) auf anderem Wege erhaltenen Aminoglucosids. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 766—69. Mai. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)

PINNER.

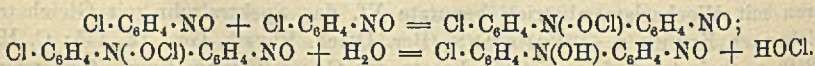
Peter Wolter, *Über die ultravioletten Banden des Kohlenoxydspektrums*. Von den 10 bekannten Spektren von C und seinen Verbb. sind bisher 5 nur von DESLANDRES beobachtet worden. Die Arbeit des Vfs. betrifft wesentlich die sogenannte dritte positive Gruppe von DESLANDRES, die bei geringen Drucken in CO, CO₂, Acetylen und Cyan auftritt. Nach anfänglichen Verss. mit GEISZLERSchen Röhren mit Wechselstrombetrieb benutzte Vf. das Spektralrohr mit Gleichstrombetrieb nach KONEN u. JUNGJOHANN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 145; C. 1910. I. 1210), wobei durch fortgesetzten Ersatz des Gases (CO) im Rohre die Ansammlung des durch sein Spektrum störenden H₂O-Dampfes vermieden wurde. Ein

Vergleich mit den Messungen von DESLANDRES zeigt einige Abweichungen in der Beschaffenheit der Banden. An seinem Material prüft Vf. die drei Gesetze von DESLANDRES und das von THIELE. Das dritte Gesetz von DESLANDRES, wonach sich die Kanten eines Bandenspektrums in arithmetische Serien auflösen lassen, gibt für die sechs Kanten der dritten Gruppe zwar eine recht gute Annäherung, versagt jedoch, wenn höhere Ansprüche an Genauigkeit gestellt werden. Über die Giltigkeit der übrigen Gesetze ist keine Klarheit zu erreichen. Die vierte Gruppe von DESLANDRES wurde gelegentlich mitphotographiert und die Resultate mit den Angaben von DESLANDRES selbst verglichen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photo-physik u. Photochemie 9. 361—87. Juni. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Lifschitz, *Alte und neue Benzolformeln*. Kritisches Referat über die bisher aufgestellten Formeln für das Benzol. Durch die WERNERSche Theorie werden sich alle chemischen, durch die STARKSche Theorie alle physikalischen Eigenschaften des Benzols am besten versinnbildlichen lassen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1153—61. 23/6. [1./4.]) BLOCH.

P. Van Romburgh, *Additionsverbindungen des m-Dinitrobenzols*. Löst man *m*-Dinitrobenzol unter Erwärmen in Anilin und läßt erkalten, so krystallisiert eine Additionsverb. aus von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_6H_5 \cdot NH_2$, rote Krystalle vom F. 41 bis 42°, die das Anilin beim Liegen an der Luft wieder abgeben. — Mit *Dimethyl-p-toluidin* entsteht in gleicher Weise eine Additionsverb. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, fast schwarze Krystalle vom F. 43°. — Mit α -Naphthylamin verbindet sich *m*-Dinitrobenzol in alkoh. Lsg. zu einer Additionsverb. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_{10}H_7 \cdot NH_2$, rote Nadeln vom F. 67°; mit *Dimethyl- β -naphthylamin* zu einer Additionsverb. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$, dunkelrote Nadeln vom F. 52—53°. — *Tetramethyl-m-phenyldiamin* löst sich in *m*-Dinitrobenzol unter B. einer Additionsverb. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$, granatrote Krystalle vom F. 58°; *Benzidin* u. *m*-Dinitrobenzol liefern ein in schwarzen Krystallen vom F. 128° sich abscheidendes, ziemlich beständiges Additionsprod. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + (C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. — Mit *4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan* liefert *m*-Dinitrobenzol eine Additionsverb. von der Zus. $C_6H_4(NO_2)_2 + 2CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, granatrote Krystalle vom F. 76°; mit *4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon* (in alkoh. Lsg.) ein Additionsprod. von der Zus. $2C_6H_4(NO_2)_2 + CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, hellrote Platten vom F. 91°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1432—33. 10/5. [28/4.*] Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

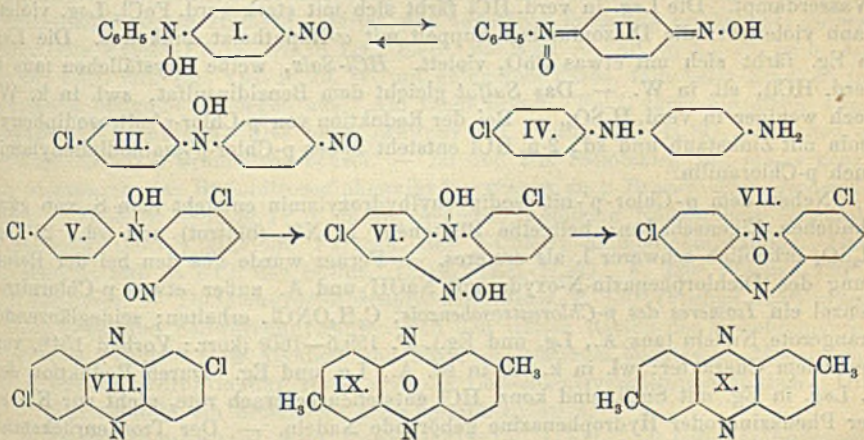
Eug. Bamberger und W. Ham, *Über das Verhalten einiger p-substituierter Nitrosobenzole gegen konzentrierte Schwefelsäure*. Nitrosobenzol polymerisiert sich unter der Einw. konz. H_2SO_4 zu *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1513; C. 98. II. 288) = I., das bei der B. von Salzen und Estern wahrscheinlich tautomer (II.) reagiert. Ist das p-ständige Wasserstoffatom im Nitrosobenzol substituiert, z. B. durch Halogen, so wird dieses durch konz. H_2SO_4 zum Teil eliminiert und die „p-Kondensation“ vollzieht sich unter B. des dem p-Nitrosodiphenylhydroxylamin chemisch u. physikalisch auffallend gleichenden *p*-Chlor-*p'*-nitrosodiphenylhydroxylamin (III.), das durch Reduktionsmittel in *p*-Chlor-*p'*-aminodiphenylamin (IV.) überführbar ist. Vermutlich verläuft die B. von III. in folgender Weise:



Die entstehende unterchlorige Säure wird teils zu Chlorierungen verbraucht,

teils zu HCl reduziert. Nur ein kleiner Teil des freiwerdenden HCl entsteht direkt aus p-Chlornitrosobenzol u. H₂SO₄; die Hauptmenge wird erst beim Eintragen der primären Reaktionsprodd. in W. erzeugt. — Analog dem p-Chlornitrosobenzol verhalten sich die entsprechenden Brom- und Jodverb., nur entstehen aus diesen neben monohalogenierten auch dihalogenierte Nitrosodiphenylhydroxylamine.

Die Hauptprodd. der Einw. konz. H₂SO₄ auf p-Halogennitrosobenzole sind jedoch nicht die Verb. vom Typus III., sondern alkalin. dihalogenierte Phenazin-N-oxyde, die sich nach der Gleichung: $2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{ON}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bilden. Der Beweis, daß sie zu derselben Körperklasse gehören wie das von WOHL und AUE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2442; C. 1901. II. 537) aus Nitrobenzol, Anilin und NaOH dargestellte Phenazin-N-oxyd, liegt darin, daß durch Erhitzen eines Gemisches von p-Chlornitrosobenzol, p-Chloranilin und NaOH eine Verb. erhalten wird, die mit dem aus p-Chlornitrosobenzol und konz. H₂SO₄ entstehenden Dichlorphenazin-N-oxyd (VII.) identisch ist. Aus dem p-Chlornitrosobenzol entsteht zunächst durch „o-Kondensation“ ein o-nitrosiertes Dichlordiphenylhydroxylamin, das durch Selbstkondensation in zweifach gechlortes Phenazindihydroxyd (VI.), bezw. dessen Anhydrid (VII.) übergeht. Durch Reduktion von VII. erhält man leicht Dichlorphenazin = VIII. — Die Einw. von konz. H₂SO₄ auf p-methylierte Nitrosobenzole (p-Nitrosotoluol) unterscheidet sich insofern von der auf p-Halogennitrosobenzole, als aus ersterem keine nitrosierten Diphenylhydroxylamine entstehen, die p-Kondensation also ausbleibt; dagegen beteiligen sich auch in diesem Fall die zur Nitrosogruppe in o-Stellung befindlichen H-Atome, denn konz. H₂SO₄ verwandelt p-Nitrosotoluol in eine dimethyliertes Phenazin-N-oxyd (IX.), neben dem das auch durch Reduktion von IX. erhältliche Dimethylphenazin (X.) entsteht. Im ursprünglichen Reaktionsprod. befindet sich eine in NaOH gelbbraun lösliche Säure, die von Ätzeläugen rasch in Dimethylphenazin-N-oxyd umgewandelt wird; wahrscheinlich ist dies Dimethylphenazindihydroxyd (Konstit. analog VI.).



Experimenteller Teil. p-Chlornitrosobenzol und konz. H₂SO₄. Man löst 12,5 g p-Chlornitrosobenzol in 50 ccm lauwarmem Eg., trägt langsam unter Rühren in 62 ccm reine konz. H₂SO₄ ein, deren Temp. durch Eiswasserkühlung auf 20—24° gehalten wird, und gießt nach ¼-stdg. Stehen auf Eis; der entstehende rotbraune Nd. ist zum größten Teil Dichlorphenazin-N-oxyd, C₁₂H₆ON₂Cl₂ = VII.; hell goldgelbe, seidglänzende Nadeln (aus sd. Eg.), F. 237,5—238° (korr.; Vorbad 225°) unter plötzlicher Zers.; sublimiert beim Erhitzen in gelben Nadelchen. Unl. in W. und Alkalien, wl. in k. Xylol, Eg., sd. A., Bzl., Toluol, ll. in h. Xylol und Eg.;

blutrot in konz. H_2SO_4 , rot in rauch. HNO_3 , schwerer l. in konz. HCl mit gelber Farbe. — Die Reduktion des Dichlorphenazin-N-oxyds erfolgt durch $SnCl_2$ + konz. HCl ; *Dichlorphenazin*, $C_{12}H_8N_2Cl_2$ = VIII., citronengelbe, beim Erhitzen sublimierende Nadeln (aus sd. Eg. u. Xylol), F. 265,5° (korr.; Vorbad 245°) unter Braunfärbung. Unl. in W. und Alkalien, wl. in k. Eg. und Xylol, zll. in h. Eg., ll. in h. Xylol, kaum l. in sd. Lg.; Löslichkeit in sd. 99%ig. A. ca 0,6%. Blutrot l. in konz. H_2SO_4 , durch W. wieder fällbar; färbt sich mit wenig konz. HCl rot, l. in mehr S. mit gelber Farbe. Die mit $SnCl_2$ versetzte Lsg. in konz. HCl gibt mit W. einen grasgrünen Nd. (Chinhydronsalz). Aus der h. alkoh. Lsg. kristallisieren nach Zusatz von alkoh. $AgNO_3$ beim Erkalten moosgrüne, bronzeglänzende Nadelchen. — Die Synthese des Dichlorphenazin-N-oxyds nach WOHL (l. c.) erfolgt durch Zusammenschmelzen von 13,65 g p-Chloranilin, 12,75 g p-Chlornitrobenzol u. 40 g $NaOH$ bei 100° und 5-stdg. Erhitzen auf 110–120°; Ausbeute 1,8 g reines *Dichlorphenazin-oxyd*, das Hauptprod. ist *p,p'-Dichlorazobenzol*, F. 185–186°.

p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin, $C_{12}H_9O_2N_2Cl$ = III., aus der bei der Extraktion des Rohprod. mit 2-n. $NaOH$ entstehenden dunkelroten Lsg.; zur Reinigung löst man wiederholt in NH_3 und fällt mit HCl . Grünstichig messinggelbe, musivgoldähnliche, stark bronzeglänzende Blättchen (aus sd. Aceton), F. 143° (korr.; Vorbad 130°) unter Aufschäumen u. Schwärzung. Rot l. in konz. H_2SO_4 , Alkalien u. NH_3 , daraus durch W., bezw. SS . in gelben Flocken fällbar. Swl. in PAe., wl. in k. W., mäßig in k. A. und Bzl., zwl. in k. Aceton, reichlich in h. W. u. Aceton. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwach grünlichbraun. Beim Dest. der Lsg. oder Suspension in konz. H_2SO_4 verflüchtigen sich geringe Mengen von Nitrosobenzol, bezw. Chlornitrosobenzol. — *p-Chlor-p'-aminodiphenylamin*, $C_{12}H_{11}N_2Cl$ = IV., aus 0,5 g p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin in 40 ccm sd., 2-n. Salmiaklsg. mit 5 g Zinkstaub; farblose, flache Nadeln (aus sd. Gasolin), F. 66,5–67° (korr.); sl. in den üblichen Mitteln, wl. in k., mäßig ll. in sd. Gasolin. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Die Lsg. in verd. HCl färbt sich mit stark verd. $FeCl_3$ -Lsg. violett, dann violettrot; die Diazoniumlsg. kuppelt mit α -Naphtholat dunkelrot. Die Lsg. in Eg. färbt sich mit etwas PbO_2 violett. *HCl-Salz*, weiße Kryställchen (aus h. verd. HCl), sl. in W. — Das *Sulfat* gleicht dem Benzidinsulfat, swl. in k. W., noch weniger in verd. H_2SO_4 . — Bei der Reduktion von p-Chlor-p'-nitrosodiphenylamin mit Zinkstaub und sd., 2-n. HCl entsteht neben p-Chlor-p'-aminodiphenylamin auch p-Chloranilin.

Neben dem p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin entsteht eine S. von ganz ähnlichen Eigenschaften; hellgelbe Blättchen, in NH_3 (blutrot) und sd., 25%ig. H_2SO_4 erheblich schwerer l. als ersteres. — Ferner wurde aus den bei der Reinigung des Dichlorphenazin-N-oxyds mit $NaOH$ und A. außer etwas p-Chlornitrobenzol ein *Isomeres des p-Chlornitrosobenzols*, C_6H_4ONCl , erhalten; seideglänzende, orangerote Nadeln (aus A., Lg. und Eg.), F. 159,5–160° (korr.; Vorbad 154°), von neutralem Charakter; wl. in k., ll. in sd. A., Lg. und Eg. Durch Reduktion der h. Lsg. in Eg. mit $SnCl_2$ und konz. HCl entstehen schwach rote, nicht zur Klasse der Phenazine oder Hydrophenazine gehörende Nadeln. — Der Trockenrückstand der Mutterlauge der orangeroten Verb. enthält p,p'-Dichlorazoxybenzol. — Insgesamt wurden aus 35 g p-Chlornitrosobenzol erhalten: 16 g Dichlorphenazinoxid, 0,25 g Dichlorphenazin (in besonderem Vers. aus 5 g Chlornitrosobenzol), 5 g p-Chlor-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin, 1,3 g der orangeroten Krystalle C_6H_4NOCl , 0,12 g p,p'-Dichlorazoxybenzol, 0,4 g HCl , Spuren von p-Chlornitrobenzol. — Beim Eintropfen einer 40° warmen Lsg. von 5 g Chlornitrosobenzol in 100 ccm konz. H_2SO_4 von 30° und einwöchentlichem Stehen entstanden (nach HAM): 2,35 g *p-Chlornitrobenzol*, 0,35 g Dichlorphenazinoxid, 0,12 g p-Chlornitrosodiphenylhydroxylamin.

p-Bromnitrosobenzol und konzentrierte H_2SO_4 . Bei der Darst. des

p-Bromnitrosobenzols wird das aus Bromnitrobenzol mit Zn und sd. Salmiaklg. zunächst entstehende *p*-Bromphenylhydroxylamin am besten nicht isoliert. Es kann auch aus *p*-Bromnitrobenzol mit Zinkamalгам in alkoh. Lsg. unter Zusatz von Aluminiumsulfat dargestellt werden, wobei als Nebenprodd. *p,p'*-Dibromazobenzol, Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol auftreten. — Man trägt eine Lsg. von 14 g *p*-Bromnitrosobenzol in 30 cem w. Eg. unter Röhren bei 20—25° in 70 cem konz. H₂SO₄, gießt nach ½ Stde. auf Eis und extrahiert den Nd. mit NaOH. — *Dibromphenazin-N-oxyl*, C₁₂H₆ON₂Br₂ (analog VII.), goldgelbe Nadeln (aus h. Xylol nach dem Reinigen mit sd., roter, rauchender HNO₃), F. 240° (korr., Vorbad 230°) unter Aufschäumen und Schwärzung. Kaum l. in Ä., wl. in Bzl., Chlf., Aceton, A. und besonders Lg., gut l. in h. Eg. und Xylol; sublimiert in gelben Flittern. Wie Dichlorphenazinoxyl l. in konz. H₂SO₄, HNO₃ u. HCl, in letzterer swl., durch W. unverändert fällbar. Entsteht auch durch Schmelzen von 5 g *p*-Bromanilin, 6 g *p*-Bromnitrobenzol und 8 g NaOH bei 100° und 30-stdg. Erhitzen auf 110—115°. — Neutrale Nebenprodd. bei der Einw. von H₂SO₄ auf *p*-Bromnitrosobenzol: *Verb.* C₈H₄ONBr, zinnoberrote Nadeln (aus A.), F. 174° (korr., Vorbad 165°); wl. in k., leichter in h. Lg., Bzl., Eg. und A., sublimiert in goldgelben Nadeln. Ferner eine aus h. A. oder Xylol in orangegelben Nadeln krystallisierende *Verb.* von Phenazincharakter, vermutlich etwas verunreinigtes *Dibromphenazin*. — Durch SnCl₂ + HCl wird Dibromphenazinoxyl in ein grünes Chinhydronsalz verwandelt, das mit sd. Eg. übergeht in *Dibromphenazin*, C₁₂H₆N₂Br₂ (analog VIII.); goldgelbe Krystalle (aus sd. Eg. und Xylol), F. 244,5—245° (korr., Vorbad 230°; sintert ab 243°), sublimierbar. Blutrot l. in konz. H₂SO₄, wl. in konz. HNO₃, ebenso in HCl (wl.); fällt aus diesen Lsgg. mit W. in gelben Flocken aus. Beim Verreiben mit SnCl₂ und konz. HCl entsteht ein dunkelgrüner Nd.

p-Brom-*p'*-nitrosodiphenylhydroxylamin, C₁₂H₉O₂N₂Br (analog III.), aus dem alkal. Auszug des rohen Reaktionsprod., vermischt mit etwas Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin, dessen stärkere Acidität eine ungefähre Trennung ermöglicht; gelbes Pulver (aus Aceton-P Ae.), wl. in Lg., P Ae., Bzl. und Ä., zll. in k., sl. in h. A., Aceton, Chlf. und Eg., zwl. in sd. W. mit goldgelber Farbe, fällt beim Erkalten in grünstichig-hellgelben Flocken aus. Am Licht braun. FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. schwach grünlichbraun. Das beim Erhitzen mit mäßig verd. H₂SO₄ entstehende Destillat enthält *p*-Bromnitrosobenzol. — Zn und 2-n. Salmiaklg. mit etwas konz. NH₃ reduzieren das Bromnitrosodiphenylhydroxylamin zu *p*-Brom-*p'*-aminodiphenylamin, C₁₂H₁₁N₂Br (analog IV.); flache, schwach gelbliche Nadeln (aus Gasolin), F. 75,5—76° (korr.), gibt die Farbkrk. des *p*-Chlor-*p'*-aminodiphenylamins. Das HCl-Salz ist swl. in HCl, das *Sulfat*, (C₁₂H₁₁N₂Br)₂·H₂SO₄, F. 229° (Vorbad 220°), noch schwerer. — *Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin*, F. 130° (Vorbad 125°) unter heftiger Zers. und Schwärzung; schwer von den letzten Resten der Monobromverb. zu trennen. Blutrot l. in Alkalien und NH₃, in letzterem leichter als Monobromnitrosodiphenylhydroxylamin; sonst sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich. Mit Zn + HCl entsteht ein bromiertes *p*-Aminodiphenylamin.

p-Jodnitrosobenzol und konzentrierte H₂SO₄. *p*-Jodphenylhydroxylamin wird aus *p*-Jodnitrobenzol mit Zn und wss. NH₄Cl in sd. A. erhalten; es beginnt gegen 70° zu sintern, wird dann dunkel und bildet bei ca. 104—105° eine braunschwarze, zähe M. Als Nebenprodd. entstehen orangerote Blättchen, vermutlich ein Gemisch von Dijodazo- und Dijodazoxybenzol, und strohgelbe Schüppchen von *p,p'*-Dijodazoxybenzol, F. 207—208° (Bad 200°). Für die Darst. des *p*-Jodnitrosobenzols ist die Isolierung der Hydroxylaminverb. unnötig. Ausbeute 17 g Jodnitrosobenzol aus 25 g Jodnitrobenzol. Grasgrüne Nadeln, F. 103,5—104,5°, l. in sd. A., Eg. und Lg. und k. Aceton mit intensiv grüner Farbe, wl. in P Ae.; sublimiert in blaßgrünen Nüdelchen unter Hinterlassung eines strohgelben Rück-

standes, anscheinend Dijodazoxybenzol. — Man suspendiert 15 g p-Jodnitrosobenzol in lauwarmem Eg., trägt bei 20—25° in 75 ccm konz. H_2SO_4 ein und gießt nach 2 Stdn. auf Eis. Die Trennung der Reaktionsprodd. erfolgt durch Extraktion mit NaOH, Dest. des Rückstandes mit Dampf und Extraktion des Rückstandes mit Lg. und Eg. Hauptprodd. sind Dijodphenazin-N-oxyd, p-Jod-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin u. etwas Dijod-p-nitrosodiphenylhydroxylamin; Nebenprodd. diamantglänzende, azobenzolrote Blättchen mit grüngoldigem Metallschimmer (aus h. A., Chlf. oder Lg.), F. 188,5° (Vorbad 175°), u. orangefote Krystalle (aus sd. Eg., Pyridin und Xylol), F. 240° (Vorbad 230°), in gelben Nadeln sublimierend; vielleicht Dijodphenazin.

Dijodphenazin-N-oxyd, $C_{12}H_6ON_2J_2$, hellbräunlichgelbe Nadeln (aus sd. Xylol), F. 241° (Vorbad 235°) unter Aufschäumen und Schwärzung, sublimiert unter Jodausscheidung in gelben Krystallen. Swl. in k., zwl. in sd. CCl_4 , wl. in k., ll. in h. Eg. und Xylol; tiefrot l. in konz. H_2SO_4 . — Mit $SnCl_2$ + konz. HCl entsteht *Dijodphenazin*, $C_{12}H_6N_2J_2$, gelbe Nadeln (aus sd. Eg. u. Xylol), F. 235° (Vorbad 228°) nach vorherigem Sintern; wl. in k., ll. in sd. Eg. und Xylol. Blaugrün l. in konz. H_2SO_4 , mit wenig W. rot, fällt mit mehr W. in gelben Flocken aus; braunrot in rauchender HNO_3 . Mit $SnCl_2$ u. konz. HCl gibt es die „Chinhydronrk.“ — *p-Jod-p'-nitrosodiphenylhydroxylamin*, $C_{12}H_6O_2N_2J$, grünstichgelbe Blättchen (aus sd. Aceton), F. 150—150,5° (korr.) unter Zers. und Schwärzung; swl. in PAe., Lg., Ä., wl. in k., ll. in h. Aceton und W.; im Gegensatz zum Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin swl. in NH_3 . — Das Reduktionsprodd., zweifellos Monojod-p-aminodiphenylamin, zeigt die typischen Eigenschaften der p-Aminodiphenylamine. — *Dijodnitrosodiphenylhydroxylamin*, $C_{12}H_6O_2N_2J_2$, braungelbe Warzen (aus sd. Aceton), F. 157° (Vorbad 150°) unter Aufschäumen und Schwärzung; blutrot l. in Alkalien, weniger leicht in NH_3 , durch SS. unverändert fällbar.

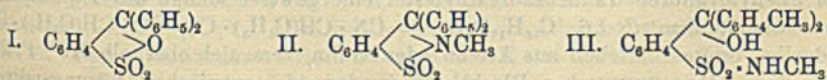
p-Nitrosotoluol und konzentrierte H_2SO_4 . Man trägt eine Lsg. von 20 g p-Nitrosotoluol in 60 ccm Eg. bei 20—25° in 50 ccm konz. H_2SO_4 ein und gießt nach $\frac{1}{2}$ Stde. auf Eis. Reaktionsprodd.: 4 g Dimethylphenazinoxid, 0,95 g Dimethylphenazin, 0,55 g p-Azoxytoluol, 0,05 g p-Azotoluol, 0,5 g eines Gemisches von Azoxy- und Azotoluol, 6,5 g eines amorphen, dunkelbraunen Pulvers, 2,1 g hellrotbraunes Pulver und Harz. — *Dimethylphenazin-N-oxyd*, $C_{14}H_{12}ON_2$ = IX., hellgoldgelbe Nadeln, F. 204—205° (korr., Vorbad 190°), ll. in k. Eg. und h. A. und Lg., swl. in k. A., Lg. und Ä., swl. in k. Ä., wl. in h. PAe. Sd. W. löst geringe Mengen mit strohgelber Farbe u. scheidet sie beim Abkühlen größtenteils in hellgelben Kryställchen wieder aus; die wss., farblose Lsg. zeigt sehr schwache, gelbgrüne Fluorescenz, die mit SS. und beim Erwärmen verschwindet. Mit Wasserdampf ist die Base spurenweise flüchtig; beim Erhitzen sublimieren gelbe Nadelchen. Tief goldgelb l. in konz. HCl. HCl-Salz, hell orangegelbe Nadelchen (aus 2-n. HCl), wird mit W. infolge Hydrolyse schwefelgelb. 2-n. H_2SO_4 verhält sich wie HCl. — Mit konz. HCl und $SnCl_2$ gibt Dimethylphenazin die Phenazinrk.; beim Kochen und Erhitzen des entstehenden grünen Chinhydronnd. mit alkalisiertem W. entsteht *Dimethylphenazin*, $C_{14}H_{12}N_2$ = X.; lange, hellgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 162,5—163° (korr.). Sublimiert unzers., ist mäßig leicht mit Dampf flüchtig u. dadurch vom N-Oxyd trennbar. Sll. in sd. A. und Lg., ll. in sd. PAe., zwl. in k. A. und PAe., wl. in k. Lg.; in sd. W. noch schwerer als das N-Oxyd l. Goldgelb l. in 2-n. HCl und H_2SO_4 , dunkelorange rot in 45%ig. H_2SO_4 . Sulfat, goldgelbe Nadelchen (aus 2-n. H_2SO_4), ebenso *HCl-Salz*. (LIEBIGS Ann. 382. 82—128. 20/6. 378. 18/7. [2/5.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Walter Noel Hartley und Otway Henry Little, *Der Gang der chemischen Veränderung des Hydrochinons unter dem Einfluß von strahlender Energie* (vergl.

Journ. Chem. Soc. London 95. 34; C. 1909. I. 844). In vollständiger Dunkelheit ist *Hydrochinon* bei Temp. bis zu 170° praktisch völlig beständig. Im diffusen Tageslicht entsteht bei 165—170° eine große Menge *Chinhydron*. Das Licht des Cd-Funkens wirkt wesentlich stärker, besonders wenn in Quarzgefäßen gearbeitet wird; hier entstehen *p-Benzochinon* und *Chinhydron*. Unterhalb 160° ist die Einw. nur sehr gering. Man beobachtet zunächst das Auftreten einer zweiten Form des *Hydrochinons*, die dünne Häutchen von mkr. Krystallen bildet. Letztere zeigen eine violette Fluorescenz an der Oberfläche und werden erst dunkelpurpurn und dann bronzegrün, wobei die Krystallform noch erhalten bleibt. Die Rk. endet in einem Gleichgewicht, wenn 0,6 Millimol *Hydrochinon* 6,7 ccm H abgegeben haben und hauptsächlich in *Chinhydron* übergegangen sind; die Umkehrung der Rk. gelingt nur in einer H-Atmosphäre. Läßt man ein Gemisch von krystallisiertem *Hydrochinon*, *Chinhydron* und *Benzochinon* im Tageslicht stehen, so verschwindet das *Chinon* unter B. von *Chinhydron*. Die wirksamsten Strahlen sind die kurzwelligeren. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1079—91. Juni. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

Herbert Drake Law, *Elektrolytische Reduktion*. Teil IV. *Aromatische Aldehyde*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 91. 748; C. 1907. II. 325.) Aldehyde, welche im sauren oder alkal. Bade verharzt werden, können in einem fast neutralen Lösungsmittel, das aus einer Lsg. von Kaliumacetat in einem Gemisch von Essigester, A. und W. besteht, elektrolytisch reduziert werden. Die angenäherte Neutralität wird dadurch aufrecht erhalten, daß das freiwerdende Alkali den Essigester hydrolysiert. Von den Chlorbenzaldehyden kann der *p-Chlorbenzaldehyd* in saurer oder alkal. Lsg. reduziert werden. Man erhält hauptsächlich *p,p'-Dichlorhydrobenzoin*, Krystalle aus Bzl., F. 151°; an der alkal. Pb-Kathode und der sauren Cu-Kathode wurde ferner *p-Chlorbenzylalkohol*, Prismen aus Bzl., F. 75°, und an letzterer auch *p-Chlortoluol* erhalten; gelegentlich wurde eine kleine Menge einer Verb. $C_{14}H_{10}Cl_4$ (*p,p'-Dichlorstilbendichlorid*), F. 237°, beobachtet. — *m-Chlorbenzaldehyd* gibt im fast neutralen Medium *m,m'-Dichlorhydrobenzoin*, $C_{14}H_{12}O_2Cl_2$, Krystalle aus PAe., F. 95°, swl. in W. — *o-Chlorbenzaldehyd* wird im fast neutralen Medium zu *o-Chlorbenzylalkohol*, Krystalle aus PAe., F. 74°, Kp. 225—226°, reduziert. — *o-Tolualdehyd* liefert ebenfalls im fast neutralen Medium neben wenig *Xylol* und *o-Methylbenzylalkohol* hauptsächlich *Isohydrotoluoin*, $C_{16}H_{18}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 118°, während *m-Tolualdehyd* *m-Xylol* und *m-Methylbenzylalkohol* gibt. Die Verharzung ist bei den o-Verbb. stets größer als bei den m-Verbb. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1113—17. Juni. Borough Polytechn. Inst.) FRANZ.

Philip H. Cobb und **George P. Fuller**, *Eine weitere Untersuchung über Derivate der o-Sulfobenzoesäure*. (Vgl. F. SACHS, v. WOLFF u. LUDWIG, Ber. Dtach. Chem. Ges. 37. 3252; C. 1904. II. 1030.) Aus Methylsaccharin u. C_6H_5MgBr entsteht eine aus absol. A. krystallisierende Substanz vom F. 194°; wird diese mit rauchender HCl bei 150° 15 Stdn. lang behandelt, so entsteht eine Verb. vom F. 211 bis 212° (aus absol. A.), welche aber nicht die SACHSsche Formel des Sultons (I), sondern die Formel $C_{20}H_{17}O_2NS$ des Sultams (H.) hat. Wird *Triphenylcarbinol-o-sulfonylmethylamid* mit konz. H_2SO_4 bei 50° behandelt, so entsteht das gleiche Sultam. — Auf *Phenyliditoly-carbinol-o-sulfonylmethylamid* (III.) (dargestellt aus



Methylsaccharin und *p-Tolylmagnesiumbromid*; Krystalle aus Aceton; F. 243°; ll.

in absol. A., Chlf., Bzl., Toluol und Xylol) wirken rauchende HCl u. konz. H₂SO₄ nicht mehr ein. — Durch die Identifizierung der Verb. von SACHS als Sultam sind alle Zweifel über die Identität des früher (Amer. Chem. Journ. 35. 498; C. 1906. II. 329) erhaltenen Sultons (I.) behoben. (Dieses, C₁₀H₁₄O₃S, entsteht auch aus dem niedrig schmelzenden Chlorid der o-Sulfobenzoesäure und C₆H₅MgBr.) Der von SACHS erwiesene Unterschied in der Wirkungsweise von HCl und H₂SO₄ existiert dann, wenn die Verb. aus Alkylmagnesiumverb. dargestellt worden sind, nicht aber aus Phenylmagnesiumbromid. Die Ditolylverb. wird von beiden Reagenzien überhaupt nicht mehr angegriffen. Mit H₂SO₄ erfolgt die Rk. unter Elimination von W. und B. des Sultams, mit konz. HCl werden, wenn R in der Seitenkette CR₂OH aliphatisch ist, die Elemente des Amins eliminiert und ein Sulton gebildet, wenn R Phenyl ist, aber H₂O eliminiert u. ein Sultam gebildet. — Die Vf. stellen eine Hypothese auf für die verschiedenartige Wrkg. von HCl u. H₂SO₄, sowie für die verschiedene Wrkg. von HCl bei aliphatischem und Phenylradikal. (Amer. Chem. Journ. 45. 605—11. Juni. [10/4.] Tufts Coll. Mass.) BLOCH.

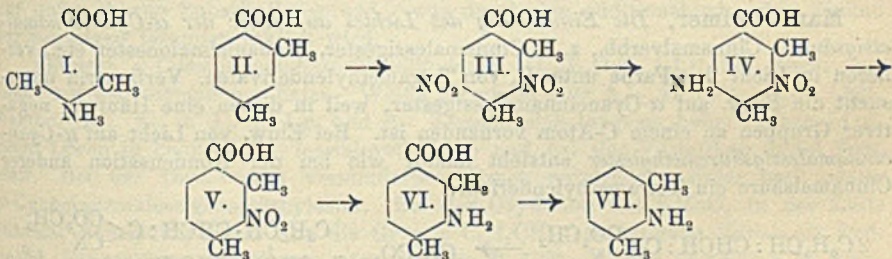
P. Freundler, *Untersuchungen über die Oxyindazole*. III. *Darstellung der o-substituierten Azosäuren*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. II. 77.) Nachzutragen ist folgendes. Ba-Salz der *Benzolazochlor-5-benzoesäure-2*, Ba(C₁₃H₉O₂N₂Cl)₂, bronzefarbene, wasserhaltige, in k. W. swl. Blättchen, die bei 100° wasserfrei und rot werden. — *Benzolazobrom-5-benzoesäure-2*, C₁₃H₉O₂N₂Br, aus Bromanthranilsäureester und Nitrosobenzol in Ggw. von Eg. im Laufe eines Monats, rubinrote Prismen aus Holzgeist, F. 142—143°, neben Azoxybenzol, einer der Chlorverb. C₁₄H₁₁O₃N₂Cl, F. 137°, entsprechenden gelben Bromverb. und der korrespondierenden Säure. — Kondensation der Amine mit den o-Nitrosobenzoesäuren. *Benzolazobenzoesäure*, C₆H₅·N·N·C₆H₄·COOH, aus 150 g o-Nitrosobenzoesäure, 190 g Anilin und 800 g Eg., neben einer in gelben Nadeln krystallisierenden Säure. Die Reinigung erfolgt über das Ba-Salz. — *p-Toluolazobenzoesäure*, CH₃·C₆H₄·N·N·C₆H₄·COOH, dargestellt in analoger Weise. — *p-Chlorbenzolazobenzoesäure*, ClC₆H₄·N·N·C₆H₄·COOH, aus 150 g p-Chloranilin, 300 g Eg. und 150 g Nitrosobenzoesäure, purpurrote Nadeln aus A., F. 167—168°. — *p-Toluolazo-m-toluylsäure*, CH₃·C₆H₄·N·N·C₆H₃(CH₃)·COOH, aus p-Toluidin und Nitroso-m-toluylsäure, rote Prismen, F. 122,5°, l. in Bzl., A. und Ä. *Nitroso-m-toluylsäure*, C₆H₇O₃N = (CH₃)₂C₆H₃(COOH)¹(NO)², durch Oxydation von Amino-m-toluylsäure, gel. in der gerade notwendigen Menge K₂CO₃, mit CAROSCHER S. in der Kälte, graue Prismen aus sd. Holzgeist, F. 172—173° unter Zers. — *p-Toluolazochlor-5-benzoesäure*, C₁₄H₁₁O₂N₂Cl = CH₃·C₆H₄·N·N·C₆H₃Cl·COOH, aus p-Toluidin und Chlor-5-nitroso-2-benzoesäure, orangegelbe Blättchen, F. 159—160°, wl. in k. A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 657—61. 5/7.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger Ester auf das Mononatriumderivat des Benzylcyanids*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. I. 648.) Nachzutragen ist folgendes. Benzoylchlorid liefert bei der Einw. auf das Rohprod. aus Benzoesäureäthylester und dem Na-Derivat des Benzylcyanids das Benzoat der Enolform des Diphenyl-1,2-propanon-1-nitrils-3, C₂₂H₁₅O₂N = C₆H₅·C : C(C₆H₅)(CN)·OCOC₆H₅, weiße Nadeln aus Lg., Nadeln und Blättchen aus Bzl., F. 124—125°. — Bei der Einw. von Oxalester auf das Na-Derivat des Benzylcyanids entsteht neben dem Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester eine gewisse Menge des *Diphenyl-2,5-pentandion-3,4-dinitrils-1,6*, C₁₈H₁₁O₂N₂ = CN·CH(C₆H₅)·CO·CO·CH(C₆H₅)·CN, goldgelbe, breite Blättchen aus Aceton oder Anilin, zers. sich oberhalb 210°, F. 275° unter Zers. (MAQUENNESCHER BLOCK), wl. in den sd. organischen Lösungsmitteln, l. in Alkalien mit gelber Farbe. VOLHARD beschreibt das von ihm aus Oxalester

und Benzylecyanid in Ggw. von Na-Äthylat erhaltene Dinitril als olivgrüne Blättchen, die bei 270° unter Zers. schm. Benzoylchlorid bildet mit dem Rohprod. aus Oxal-ester und dem Na-Derivat des Benzylecyanids das Benzoat der Enolform des Phenyl-eyanbrenztraubensäureäthylesters, $C_{15}H_{16}O_4N = CN \cdot C(C_6H_5) : C(OCOC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 102—103°. — Aus Bernsteinsäureäthylester und dem Na-Derivat des Benzylecyanids entsteht *Diphenyl-2,7-octandion-3,6-dinitril-1,8*, $C_{20}H_{16}O_2N_2 = CN \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, weiße Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 156°, wl. in Lg. und CCl_4 , leichter in Bzl. und A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 651—57. 5/7. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler und Charles Hoffman, *Alkylierung aromatischer Aminosäuren: 3-Amino-2,4-dimethylbenzoesäure*. 5. Mitteilung. (4. Mitteilung, WHEELER, JOHNS, Amer. Chem. Journ. 44. 441; C. 1911. I. 136; vgl. auch Amer. Chem. Journ. 44. 507; C. 1911. I. 312.) Da bei der Äthylierung der 4-Amino-3,5-dimethylbenzoesäure (I.) die Alkylgruppe nicht in die Aminogruppe eintritt, sondern ausschließlich Ester entsteht, während diejenigen SS., bei denen die Aminogruppe zwischen Methyl- u. Carboxylgruppe steht, sich leicht alkylieren lassen, untersuchten Vff. das Verhalten der 3-Amino-2,4-dimethylbenzoesäure (VI.). Diese läßt sich wie ihr erstgenanntes Isomeres nur schwer alkylieren, z. B. erhielten Vff. mit Äthyljodid 4,5 Tle. O-Ester, 5,5 Tle. unveränderter S. und nur 1 Tl. N-Monoäthylprod. Dies Resultat bestätigt, daß Methylgruppen in o-Stellung die Alkylierung hindern, die Hinderung wird verstärkt durch Einführung negativer Gruppen (l. c.).

3-Amino-2,4-dimethylbenzoesäure wurde auf folgendem Wege dargestellt: Nitrierung der 2,4-Aminobenzoesäure (II.) gibt ein 3,5-Dinitroprod. (III.), das durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in die 5-Aminoverb. (IV.) übergeht. Durch Diazotieren und Behandlung mit A. wurde die Aminogruppe eliminiert (V.) u. die Nitrosäure mit $FeSO_4$ u. NH_3 zur Aminosäure (VI.) reduziert. Die Ausbeuten sind stets gut, so daß die Darst. einfach ist. Die Struktur der SS. V. und VI. wurde durch Überführung der S. VI. in vic-m-Xylidin (VII.) bewiesen. Die Methode kann zur bequemen Darst. der letzteren Base Verwendung finden.



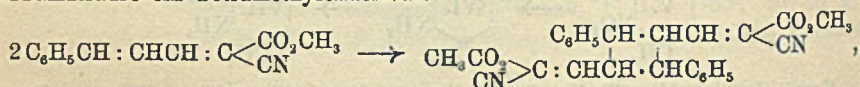
Experimenteller Teil. 3,5-Dinitro-2,4-dimethylbenzoesäure (III.) (vgl. FREY, HOROWITZ, Journ. f. prakt. Ch. [2] 43. 120). Zur Darst. l. man 15 g α -Xylylsäure in 30 ccm HNO_3 (D. 1,4) + 45 ccm konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp. Krystalle, F. 195°. — 3-Nitro-5-amino-2,4-dimethylbenzoesäure, $C_9H_{10}O_4N_2$ (IV.), durch Reduktion mit $(NH_4)_2S$ aus der 3,5-Dinitroverb. Strohfärbene Prismen (aus A.), F. 240° unter Zers., wl. in W. Hydrochlorid, $C_9H_{10}O_4N_2 \cdot HCl$, Prismen, F. 250° unter Zers. — Durch Acetylchlorid entsteht 3-Nitro-5-acetylamino-2,4-dimethylbenzoesäure, $C_{11}H_{12}O_5N_2$, farblose Nadeln (aus A.), F. 247°, zl. in W., ll. in h. A. — 3-Nitro-2,4-dimethylbenzoesäure, $C_9H_8O_4N$ (V.), beim Eintropfen der diazotierten 5-Aminoverb. in kochenden A. Spitze, hellbraune Prismen (aus Bzl.), F. 170°, wl. in h. W., zwl. in Bzl., ll. in A. (CLAUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 41. 500, gibt den F. der wohl unreinen S. zu 135° an). — Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und festem

(NH₄)₂CO₃ entsteht das *β*-Nitro-2,4-dimethylbenzamid, C₉H₁₀O₃N₂, Platten (aus W.), F. 138°. — Erhitzen der ammoniakal. Lsg. der S. mit FeSO₄ führt zur *β*-Amino-2,4-dimethylbenzoesäure, C₉H₁₁O₂N (VI.). Nadeln oder Prismen (aus W.), F. 146°, ll. in A., Bzl., Essigester; die Lsg. in W. oder verd. A. zeigt grüne Fluorescenz. — Essigsäureanhydrid bildet die *β*-Acetamino-2,4-dimethylbenzoesäure, C₁₁H₁₃O₃N, Nadeln (aus A.), F. 243° (unter Zers.), zl. in w. W., ll. in verd. A. Bei der Dest. mit CaO entsteht *vic-m*-Xylidin, das durch sein Acetylderivat, C₁₀H₁₃ON, F. 175°, charakterisiert wurde. — Durch Diazotieren der S. und Behandeln mit KJ entsteht *β*-Jod-2,4-dimethylbenzoesäure, C₉H₉O₂J, nadelförmige Prismen (aus verd. A.), F. 167°, ll. in A. und Bzl.

Beim Äthyliren der 3-Amino-2,4-benzoesäure mit C₂H₅J u. KOH entstanden aus 5 g der S. 1,8 g O-Ester und 0,4 g Äthylaminoverb., 2,2 g wurden unverändert wiedergefunden. Bei der Methylierung unter gleichen Bedingungen blieben 3,2 g unverändert, 0,7 g Ester wurden gefunden und die B. von Methylaminoverb. qualitativ durch die Nitrosoverb. nachgewiesen. — Beim Methylieren von 2,4,6-Tribrom-3-aminobenzoessäure entstand zu 38% der Methylester C₆H₃O₂NBr₃, farblose Nadeln (aus A.), F. 93–94°, ll. in A. In einem anderen Vers. blieben 80% der S. unverändert unter B. von 17% Ester. Durch Überführen der Aminomethylbenzoesäure (vgl. Amer. Chem. Journ. 44. 113; C. 1911. I. 312) vom F. 172° in o-Toluidin beständigen Vf. deren Konstitution als 2-Amino-3-methylbenzoesäure. (Amer. Chem. Journ. 45. 436–45. Mai. [Jan.] New Haven, Conn. YALE-UNIV. SHEFFIELD-PINNER Lab.)

A. W. K. de Jong, *Einwirkung von Sonnenlicht auf Allozimtsäure*. Wurde Allozimtsäure vom F. 41–42° 17 Vormittage hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt, so verwandelte sie sich in eine undurchsichtige M., die zwischen 95 und 165° schmolz, in Ä. nur teilweise l. war und sich als ein Gemisch von *β*-Truxillsäure mit etwas *α*-Truxillsäure und Zimtsäure erwies. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 55–56. 8/6. [27/5.*]) HENLE.

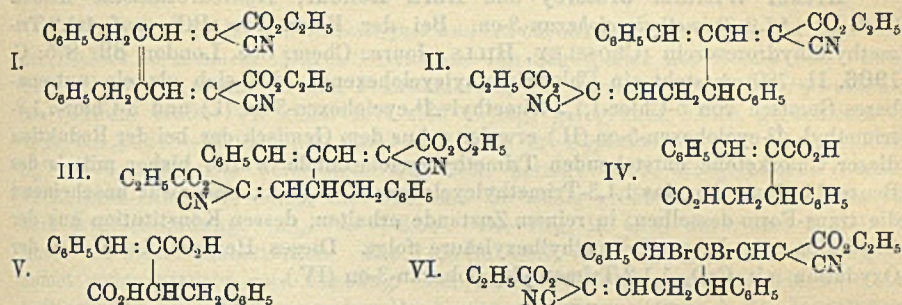
Marie Reimer, *Die Einwirkung des Lichtes auf Ester der α -Cyancinnamal-essigsäure*. Cinnamalverb., z. B. Cinnamaleessigester, Cinnamalmalonester etc., verlieren im Licht ihre Farbe unter B. von Tetramethylenderivaten. Verfasserin untersucht die Einw. auf α -Cyancinnamaleessigester, weil in diesen eine Häufung negativer Gruppen an einem C-Atom vorhanden ist. Bei Einw. von Licht auf α -Cyan-cinnamaleessigsäuremethylester entsteht analog wie bei der Kondensation anderer Cinnamalsäure ein Tetramethylenderivat:



wie aus der Oxydation des Reaktionsprod. zu Truxillsäure hervorgeht. Sehr verschieden verhält sich der Äthylester. Unter geringer Zers. entsteht eine dimere Form des Esters, die jedoch bei der Oxydation keine Truxillsäure liefert, aber Benzaldehyd abspaltet, und demnach die Gruppe C₆H₅CH= enthalten muß. Da die Kondensation infolge des negativen Charakters des α -Kohlenstoffatoms kaum an der Doppelbindung 1,2 vor sich gegangen ist, und deshalb eine Konstitution nach I. ausgeschlossen scheint, kommen für die Verb. die Formeln II. und III. in Betracht. Bei der Oxydation entsteht eine S., die noch die Gruppe C₆H₅CH= enthält. Diese kann demnach entweder Formel IV. oder V. entsprechen, worüber direkt eine Entscheidung nicht zu fällen war. Aufschluß gab die Einw. von Br auf den dimeren Ester, durch die dieser in ein niedriger schmelzendes, dem Methyl-

ester vollkommen analoges Isomeres umgewandelt wurde. Da eine derartige Umwandlung in ein Tetramethylenderivat bei einer Verb. der Konstitution III. nur unter Lsg. einer Kohlenstoffbindung erfolgen könnte, muß der dimere Ester der Formel II. entsprechen, demnach sein Oxydationsprod. der Formel IV.

Das verschiedene Verhalten des Äthyl- und Methylesters schreibt Verfasserin nicht dem chemischen Einfluß der Methyl-, bzw. Äthylgruppe zu, sondern einer verschiedenen Konfiguration. Bei der gewöhnlichen Art der Darst. des Esters wurde zwar immer nur eine Form erhalten; doch konnte Verfasserin aus dem Methylester durch NaOC_2H_5 in A. eine labile, beim Schmelzen in die stabile übergehende Form des Äthylesters gewinnen, die sich bei Einw. des Lichtes direkt in den Diphenyltetramethylenbismethylencyanessigsäureäthylester verwandelte.

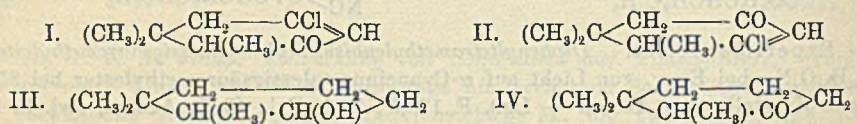


Experimentelles. *Diphenyltetramethylenbismethylencyanessigsäuremethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, bei Einw. von Licht auf α -Cyancinnamalessigsäuremethylester bei 35° . Harte Krystalle (aus Aceton + Lg.), F. $172,5^\circ$, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, swl. in h. A. und Ä., unl. in Lg. Bei der Behandlung mit KMnO_4 in Aceton in der Kälte entsteht Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure. Die Lsg. des Esters in konz. H_2SO_4 ist citronengelb. Bei Dest. im Vakuum (20 mm) depolymerisiert sich der Ester, ebenso bei allen Verss. zur Verseifung. Br reagiert langsam und scheinbar nur unter B. von Substitutionsprodd., was durch den additionshindernden Einfluß der negativen Gruppen erklärt wird.

Dimerer α -Cyancinnamalessigsäureäthylester, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (II.), bei Einw. von Licht auf den monomeren Ester. Weiße Krystalle (aus A.), F. 166° , ll. in Chlf., Aceton, Bzl., wl. in A., h. Lg. und Ä. Zersetzt sich langsam beim Kochen in A. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 (carminrote Lsg.) und bei der Verseifung findet Zers. statt. Bei der Dest. unter vermindertem Druck entstehen stabiler und labiler α -Cyancinnamalessigsäureäthylester. Bei der Oxydation mit KMnO_4 in der Kälte entsteht Benzaldehyd und eine die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{}$ enthaltende Verb., als Endprodd. Benzoesäure und Spuren einer S. vom F. 179° . — Bei Oxydation in essigsaurer Lsg. mit CrO_3 entsteht eine Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (IV.), feine Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 185° , ll. in Ä., Bzl., unl. in W., zers. sich bei 260° . — Der *Methylester* $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$, rhombische Krystalle (aus Methylalkohol), F. 132° , ist ll. in h. Methyl- und Äthylalkohol u. Ä., swl. in der Kälte. — Bei der Oxydation der S. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ mit KMnO_4 wurde eine Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ erhalten, farblose Krystalle (aus W.), F. 179° unter Entw. von CO_2 , ll. in Äthyl- und Methylalkohol, h. W. und Aceton, wl. in Lg. und Ä., unl. in Chlf., verliert beim Trocknen über H_2SO_4 1 Mol. W., so daß $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsteht. — Bei Einw. von Br in Chlf. auf den dimeren Ester vom F. 166° in der Kälte entsteht ein *Additionsprod.* $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ (VI.), farblose Krystalle (aus Methylalkohol), F. $126\text{--}127^\circ$, sill. in Aceton, Chlf., Bzl., wl. in k. A. und Ä. Bei Anwendung von wenig Br findet hauptsächlich Isomerisation des Esters in den *Diphenyltetramethylenbismethylencyan-*

essigsäureäthylester, $C_{28}H_{26}O_4N_2$, statt. Er bildet farblose Krystalle (aus A. oder Bzl. + Lg.), ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. Methyl- und Äthylalkohol, wl. in Ä. und Lg. Die B. des Esters aus dem Isomeren ist wohl durch intermediäres Auftreten des Bromadditionsprod. u. Wiederabspaltung von Br zu erklären. Aus dieser Rk. ergibt sich die Konstitution (VI.) für das Br-Prod. — Die *labile Form des α -Cyan-cinnamalessigsäureäthylesters* entsteht aus dem Methyl ester u. Na-Äthylat in absol. A. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 113° unter Verwandlung in die stabile Form, weniger l. in A. als diese, so daß beide durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. (Amer. Chem. Journ. 45. 417—36. Mai. [Febr.] BARNARD Coll. Chem. Lab.)
PINNER.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Hydroaromatische Ketone*. Teil II. *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-on*. Bei der Einw. von PCl_3 auf 1,1,2-Trimethyldihydroresorcin (CROSSLEY, HILLS, Journ. Chem. Soc. London 89. 375; C. 1906. II. 780) entsteht ein Chlortrimethylcyclohexanon, das sich als ein untrennbares Gemisch von 5-Chlor-1,1,2-trimethyl- Δ^4 -cyclohexen-3-on (I.) und 3-Chlor-1,1,2-trimethyl- Δ^3 -cyclohexen-5-on (II.) erweist. Aus dem Gemisch der bei der Reduktion dieser Chlorketone entstehenden Trimethylcyclohexanole wurde bisher mittels des Benzoylderivats nur das 1,1,3-Trimethylcyclohexan-3-ol (III.), und zwar anscheinend die trans-Form desselben, in reinem Zustande erhalten, dessen Konstitution aus der Oxydation zur δ -Acetyl- δ -methylhexylsäure folgt. Dieses Hexanol liefert bei der Oxydation mit CrO_3 1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-on (IV.).



Experimentelles. *1,1,2-Trimethyldihydroresorcin* (Journ. Chem. Soc. London 79. 141; C. 1901. I. 567), Nadeln aus W., F. 99,5—100°. — *1,1,2-Trimethyldihydroresorcin-3-carbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_4$, wird neben Trimethyldihydroresorcin erhalten, F. 116° (Gasentw.), zerfällt schon beim Erwärmen von Lsgg. in CO_2 u. Trimethyldihydroresorcin. — *Trimethyldihydroresorcinanilid*, $C_{15}H_{19}ON$, aus den Komponenten in Bzl. bei 10-stünd. Erhitzen, Nadeln aus Essigester, F. 160°, gegen alkoh. KOH beständig, wird durch HCl hydrolysiert. — *Chlortrimethylcyclohexanon*, $C_9H_{13}OCl$ (I., II.), aus Trimethyldihydroresorcin und PCl_3 bei 3-stünd. Erhitzen, farblose Fl., Kp.₄₂ 130°, wird durch sd. KOH oder HBr in Eg. in Trimethyldihydroresorcin zurückverwandelt. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}ON_3Cl$, Tafeln aus A., F. 185—186° (Zers.), ll. in Aceton, Chlf., Bzl., unl. in PAe. *Oxim*, $C_9H_{14}ONCl$, Nadeln aus A., F. 121° (Gasentw.). Das Chlorketon wird durch $KMnO_4$ zu α, β, β -Trimethylglutarsäure oxydiert und liefert bei der Dest. als Rückstand *Trimethyldihydroresorcinanhydrid*, $C_{18}H_{26}O_3$, Nadeln aus A., F. 158—159°, ll. in Aceton, Chlf., l. in Bzl.

Trimethylcyclohexanol, $C_9H_{18}O$, aus Chlortrimethylcyclohexanon in feuchtem Ä. und Na, farblose Fl., Kp.₁₉ 101°. — *Benzoyl-1,1,2-trimethylcyclohexan-3-ol*, $C_{18}H_{22}O_2$, krystallisiert aus dem benzoilierten Trimethylcyclohexanol, Nadeln aus wss. A., F. 61°. — *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-ol*, $C_9H_{18}O$ (III.), aus seinem Benzoylderivat, farblose Nadeln, F. 28°, Kp.₁₉ 97°, ll. in organischen Fl. — *m-Nitrobenzoylderivat*, $C_{16}H_{21}O_4N$, Nadeln aus wss. A., F. 44°, ll. in organischen Fl. — *o-Nitrobenzoylderivat*, $C_{18}H_{21}O_4N$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 114°, ll. in Chlf., Bzl., l. in Aceton. — *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-on*, $C_9H_{16}O$ (IV.), aus 1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-ol bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, farblose Fl., Kp.₇₅₀ 190,5—191°, D.₁₅ 0,9213. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}ON_3$, farblose Schuppen aus A., F. 206° (Gasentw.), swl. in Essigester, Bzl., Chlf. *Oxim*, $C_9H_{17}ON$, Nadeln aus wss. A., F. 95°, ll. in

organischen Fl. — Bei der Reduktion des Ketons mit feuchtem Ä. und Na entsteht ein Gemisch von trans- und cis-1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-ol. — Die Oxydation des Ketons und des zugehörigen A. mit KMnO_4 führt zur δ -Acetyl- δ -methylhexylsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Fl., $\text{Kp}_{.98}$ 188,5°, swl. in k. W., $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3$, weißer Nd., die über das Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, Nadeln aus A., F. 169° (Gasentw.), swl. in Essigester, Chlf., Bzl., wl. in Methylalkohol, isoliert wird. Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, farblose Nadeln aus W., F. 104—105°, ll. in organischen Fl. außer PAe., oder Nadeln mit $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ aus Bzl., F. 92—93°. — Hypobromit oxydiert die δ -Acetyl- δ -methylhexylsäure zu α, α -Dimethyladipinsäure. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1101—12. Juni. 17, Bloomsbury Square, W. C. Pharm. Soc. Research Labb.)

FRANZ.

Allan F. Odell, *Ein Sesquiterpen und ein olefinischer Campher, die in Zypressen des Südens vorkommen*. Durch Extraktion von Sägespänen des Holzes von Taxodium distichum mit A. und Fraktionierung des harzigen Extraktionsrückstandes im Vakuum erhielt Vf. einen KW-stoff $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, gelbgrünes, zähes, geruchloses Öl vom $\text{Kp}_{.35}$ 218—220°, $\text{Kp}_{.778}$ 295—300°, das er *Cypressen* nennt. D_{16}^{20} 0,9647; $n_D^{22} = 1,5240$. Die berechnete Mol.-Refr. beträgt 62,55, die gefundene (Formel v. LORENZ-LORENTZ) 64,66, die Differenz ist wenig größer als das Inkrement für eine Äthylenbindung. $[\alpha]_D^{20} = +6,53^\circ$. Die Lsg. in CCl_4 absorbiert 2 Mol. Br unter teilweiser Substitution. Die Lsg. in Chlf. oder Eg. gibt mit konz. H_2SO_4 sofort eine intensiv rote Färbung. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht unter heftiger Rk. ein gelbes, amorphes Prod. und eine S. vom Geruch der Isovaleriansäure. Die gelbe Verb. löst sich mit roter Farbe in Alkali.

Die zweite Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, ein hellgelbes, bewegliches, stark duftendes Öl vom $\text{Kp}_{.35}$ 182—185°, zeigt die Eigenschaften eines Aldehyds. Vf. nennt sie *Cyprial*. D_{20}^{20} 0,9469; $n_D^{20} = 1,5040$. Rechtsdrehend. Die Mol.-Refr. spricht für 2 Äthylenbindungen, die Lsg. in CCl_4 absorbiert 4 Mol. Brom. Die Verb. reduziert ammoniakalische AgNO_3 -Lsg. und rötet fuchsin-schweflige S. Die alkoh. Lsg. gibt nach Kochen mit Resorcin und Eingießen in W. einen Nd.; FEHLINGSche Lsg. wird auch beim Kochen nicht reduziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 755—58. Mai. Baton Rouge. Louisiana State Univ.)

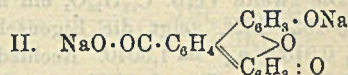
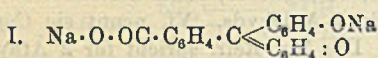
PINNER.

Richard Meyer und Otto Fischer, *Spektrographische Studien in der Phthaleinreihe*. Die Absorptionsspektren der Na-Salze des Phenolphthaleins, Tetrabromphenolphthaleins, Fluoresceins und Hydrochinonphthaleins sind im sichtbaren Teil des Spektrums von MEYER und MARX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2446; C. 1908. II. 785) untersucht worden. Die Vf. fügen für die genannten Verbb. die ultravioletten Absorptionsspektren an und führen die entsprechenden Unterss. am *p*-Oxyphenylphthalid und *p*-Oxydiphenylphthalid aus. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen und einer Kurventafel mitgeteilt und werden eingehend besprochen. Die vier oben genannten Phthaleine geben Kurven, die im sichtbaren Teil des Spektrums wesentlich ebenso verlaufen wie die früheren. Sie setzen sich weit in das Ultraviolett fort und haben hier sämtlich noch drei Wendepunkte. Die Spektren des Oxyphenylphthalids und Oxydiphenylphthalids sind ganz anderer Art. Ersteres zeigt im sichtbaren Teil gar keine Absorption, im Ultraviolett dagegen eine abwärts gerichtete Kurve ohne jeden Wendepunkt. Fast genau das gleiche Verhalten zeigt das Oxydiphenylphthalid, dessen Kurve aber, entsprechend der rotgelben Farbe seiner konzentrierteren Lsgg., eine ziemlich plötzliche Wendung ins Violett macht.

p-Oxyphenylphthalid. Benzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Rechtwinklige Tafeln aus Eg., F. 188°; wird von k. NaOH verseift. — Äthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus Oxyphenylphthalid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und alkoh. K-Alkoholat. Tafeln aus verd. Essig-

säure oder verd. A., F. 116°; meist ll. außer in W. — *Benzyläther*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Phthalid, NaOH, Benzylchlorid und A. Prismatische Nadeln aus Eg., F. 180°. — *Anilid* (s. nebenstehende Formel). $C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Beim Kochen des Phthalids mit Anilin und salzsaurem Anilin. Nadeln aus Eg. + W., F. 267°; l. in konz. H_2SO_4 mit ganz schwach gelber Farbe; unl. in konz. H_2SO_4 , l. in Alkalien. — *Oxydiphenylphthalid*. *Benzoat*, $C_{14}H_9O_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dreiseitige Prismen aus Eg., F. 139°; l. in konz. H_2SO_4 mit Orangefarbe. — *Äthyläther*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Quadratische Tafeln aus Lg., F. 88°. — *Methyläther*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus dem Phthalid, Dimethylsulfat und KOH. Rechteckige Prismen aus Eg., F. 86°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — *Benzyläther*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Rechtwinklige Prismen aus Eg., F. 109°; l. in konz. H_2SO_4 mit Orangefarbe. — *Anilid*, $C_{26}H_{19}O_2N$. Sechseitige Tafeln aus Eg., F. 276°; l. in Alkalien; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1944—54. 8/7. [30/5.] Braunschweig. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Meyer und Ferd. Posner, *Die Zusammensetzung der Phthaleinsalze*. Die von BAYER (LIEBIGS Ann. 372. 133; C. 1910. I. 1522) und von KEHRMANN (LIEBIGS Ann. 372. 337; C. 1910. I. 1926) ausgesprochenen Ansichten über die Konstitution der violetten Alkalisalze des Hydrochinonphthaleins stehen im Widerspruch mit der von MEYER und SPRENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1326; C. 1905. I. 1495) festgestellten Tatsache, daß die roten Phenolphthaleine und die violetten Hydrochinonphthaleinsalze je 2 Atome Alkalimetall, entsprechend den Formeln I. u. II. enthalten. Die Vf. haben die Verss. von MEYER u. SPRENGLER



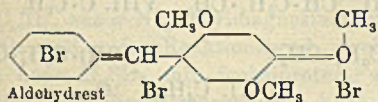
wiederholt und bestätigen die früheren Ergebnisse. Die Erzielung genauer u. einwandsfreier Resultate ist von der Einhaltung gewisser Bedingungen, die im Original ausführlich beschrieben sind, abhängig. Es werden für *Phenolphthaleinnatrium* die Zus. $C_{20}H_{12}O_4Na_2$ und für *Hydrochinonphthaleinnatrium* die Zus. $C_{20}H_{10}O_4Na_2$ gefunden. — *Phenolphthaleincalcium*, $C_{20}H_{12}O_4Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$ (vgl. D.R.P. 223969; C. 1910. II. 517). Aus Phenolphthalein und $Ca(OH)_2$ in W. Rotbraune, flache Prismen mit grünem Metallglanz, ll. in k. W., wl. in h. W., fast unl. in A. Das wasserfreie Salz ist metallisch grün und nimmt an der Luft unter Rotfärbung W. auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1954—57. 8/7. [30/5.] Braunschweig. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Tibor Széki, *Über einige neue Körper der Triphenylmethanreihe* (vgl. FABINYI, SZÉKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2676; C. 1910. II. 1709). Aromatische Aldehyde vereinigen sich mit Oxyhydrochinontrimethyläther sehr leicht zu Triphenylmethanderivaten der Formel $R \cdot CH[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$; aliphatische Aldehyde dagegen, sowie aliphatische und aromatische Ketone lassen sich bei den unten angegebenen Verhältnissen mit Oxyhydrochinontrimethyläther nicht kondensieren.

2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxytriphenylmethan, $C_{28}H_{28}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$. B. aus 1 Mol. Benzaldehyd u. 2 Mol. Oxyhydrochinontrimethyläther in Eg. mit konz. HCl (1,19) bei Zimmertemp.; schneeweiße Krystalle aus h. A. oder Eg., F. 130,5°; sll. in Bzl., Chlf., gut l. in sd. A., Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelblichroter Farbe. — 3-Nitro-2,4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{27}O_6N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OCH_3)_3]_2$. B. ebenso aus m-Nitrobenzaldehyd; citronengelbe Nadelchen, aus A., F. 117°; ll. in Chlf., sd. Bzl., A. oder Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelblich-

roter Farbe. — 4-Nitro-2',4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{27}O_6N$, B. mit p-Nitrobenzaldehyd; citronengelbe Krystalle, aus A., F. 117°. — 4-Oxy-3,2',4',5'-2'',4'',5''-heptamethoxytriphenylmethan, $C_{28}H_{30}O_8 = (HO) \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_5 \cdot CH[C_6H_5(OCH_3)_2]_2$, B. mit Vanillin; weiße Nadelchen, aus Eg., F. 187,5°; ll. in Chlf., Eg., schwerer in Bzl.; die Krystalle werden beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 kirschrot gefärbt. — 2-Oxy-2',4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{28}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_5(OCH_3)_2]_2$, B. mit Salicylaldehyd; weiße Krystalle, F. 176°; zll. in Bzl., sl. in Chlf., sd. A., Eg.; färbt sich nach längerem Stehen an der Luft an der Oberfläche schwach gelb. Acetylverb. $C_{27}H_{30}O_8$, weiße Krystalle, aus A., F. 148 bis 149°. — 4-Oxy-2',4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{28}H_{28}O_7$, B. mit p-Oxybenzaldehyd; weiße Krystalle, aus A., F. 205°; zll. in Bzl., sl. in Chlf. — 3,4-Methylendioxy-2',4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{28}H_{28}O_8 = CH_2O_2 : C_6H_5 \cdot CH[C_6H_5(OCH_3)_2]_2$, B. mit Piperonal; farblose Nadelchen, aus A., F. 137°; ll. in Bzl., Chlf., sd. A. und Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe. — Tris-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-methan, $C_{28}H_{34}O_6 = [(OCH_3)_3C_6H_2]_3CH$, B. mit Asarylaldehyd; weiße Nadeln, F. 184°; l. in Chlf., Bzl., A., Eg.; ist identisch mit der früher (l. c.) erhaltenen Verb. — 3,4-Dioxy-2',4',5',2'',4'',5''-hexamethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{28}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_5(OCH_3)_2]_2$, B. mit Protocatechualdehyd; weiße Nadelchen, F. 202°; ll. in Chlf., sd. Eg.; wl. in A., swl. in Bzl. und Laugen; wird durch Kochen mit verd. Lauge mit schwach rötlicher Farbe gel. Diacetylderivat, $C_{29}H_{32}O_{10}$, aus A., F. 124°.

Die beschriebenen Kondensationsprodd. haben, mit Ausnahme der Nitroverb. und des 2-Oxyhexamethoxytriphenylmethans, die Fähigkeit, in Bzl. sich mit Br unter Abspaltung von Trimethoxybrombenzol zu braunen oder blauvioletten, metallglänzenden Additionsprodd. zu vereinigen, die wahrscheinlich Diphenylmethan-



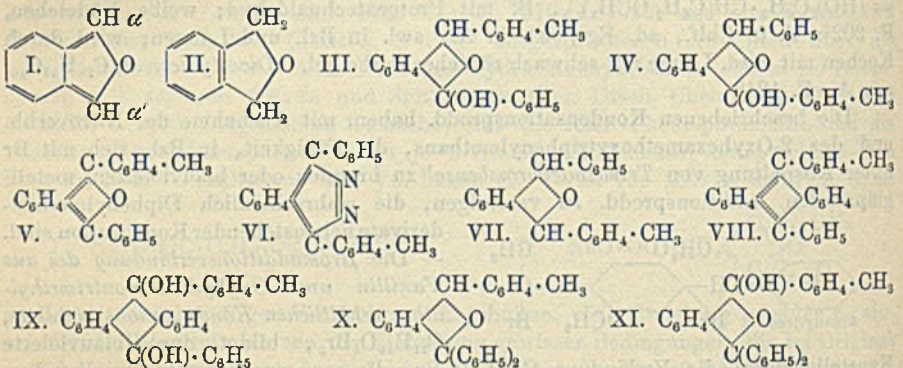
derivate nebenstehender Konstitution sind. — Die Bromadditionsverbindung des aus Vanillin und Oxyhydrochinontrimethyläther erhältlichen Kondensationsproduktes, $C_{17}H_{10}O_6Br_3$, bildet dunkelblauviolette

Krystalle, desgl. die Verbindung $C_{17}H_{10}O_6Br_3$, die man aus dem Piperonalkondensationsprod. erhält. Mit W. behandelt, zers. sich diese Additionsverb. zu schmierigen Ölen, die nach Vanillin, bezw. Piperonal riechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1476—81. 17/6. [17/5.] Kolozsvár. Chem. Lab. d. Kgl. F.-J.-Univ.) BUSCH.

A. Guyot und F. Valette, Beitrag zur Kenntnis des o-Dibenzoylbenzols und seiner Homologen. (Vgl. CUYOT und GATEL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1124; C. 1907. I. 478, und GUYOT und HALLER, Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 297; C. 1910. I. 1720.) Vf. haben die von BOUVEAULT vorgeschlagene und bereits von GUYOT und GATEL angewandte Nomenklatur benutzt. Die Stammsubstanzen sind Benzo- β, β' -furan (I.) und Dihydrobenzo- β, β' -furan (II.). Die von LUDWIG und von NELKEN und SIMONIS vorgeschlagenen Abkürzungen Phthalan, bezw. Isocumaran werden verworfen.

Experimenteller Teil. Einw. von C_6H_5MgBr auf Monotolylphthalid. Tolyl- α -phenyloxy- α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furan, $C_{31}H_{18}O_2$ (III.), aus C_6H_5MgBr und überschüssigem Monotolylphthalid und Zers. des Reaktionsprod. mit Eis und der gerade eben notwendigen Menge HCl, weißes Krystallpulver aus Ä. + PAe., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Verliert bereits bei gewöhnlicher Temp., rascher in der Hitze W. unter B. von Phenyltolyl- α, α' -benzo- β, β' -furan, wird in alkoh. Lsg. durch Na-Amalgam zu o-Benzhydryltolhydrylbenzol reduziert. — Das isomere Phenyl- α -tolylloxy- α' -benzo- β, β' -dihydro- α, α' -furan (IV.) entsteht in analoger Weise aus p-Tolylmagnesiumbromid und überschüssigem Monophenyl-

phthalid. Dieser Körper ließ sich zwar nicht in krystallinischer Form erhalten, doch lieferte er durch Dehydratation, Reduktion und Oxydation eine Reihe von Verbb., welche mit denjenigen des ersteren Isomeren identisch waren. — *Phenyltolyl- α,α' -benzo- β,β' -furan*, $C_{21}H_{16}O$ (V.), durch Zusatz einiger Tropfen konz. HCl zu einer sd. alkoh. Lsg. von Tolyphenyloxybenzodihydrofuran oder Phenyl- α -tolyl-oxy- α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan, gelbe Nadeln aus A., F. 83°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lsgg. entfärben sich an der Luft langsam unter B. von *o*-Benzoyltolylbenzol, ebenfalls unter der Einw. von Na-Amalgam, wobei Phenyltolyl- α,α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan entsteht. — *o*-Benzoyltolylbenzol, $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Oxydation des Phenyltolylbenzofurans spontan, oder rascher, mittels $Na_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg., Prismen aus Bzl. + A., F. 139°, l. in k., konz. H_2SO_4 mit intensiv fuchsinroter, mit derjenigen des Tolyloxanthranols vergleichbaren Farbe, scheidet sich aus dieser Lsg. auf Zusatz von W. unverändert, also ohne Isomerisierung wieder ab. — *Phenyltolylphthalazin*, $C_{21}H_{16}N_2$ (VI.), aus Benzoyltolylbenzol und Hydrazinhydrat, weiße Blättchen, F. 117°, ll. in h. A. und h. Bzl., sowie in verd. Mineralsäuren.



o-Benzhydriyltolhydriylbenzol, $C_{31}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CHO \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Reduktion von Tolyphenyloxybenzodihydrofuran oder Benzoyltolylbenzol mittels Na-Amalgam, weiße Blättchen aus Ä., F. 104°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *Phenyltolyl- α,α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan*, $C_{21}H_{18}O$ (VII.), durch Reduktion von Phenyltolylbenzofuran mittels Na-Amalgam bis zum Verschwinden der grünen Fluorescenz, farblose Nadeln aus A., F. 104°. — *Tolhydriyl-triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Monotolylphthalid und überschüssigem C_6H_5MgBr . Prismen aus Bzl. + A., F. 182°, wl. in k. A., ll. in Bzl. u. Ä. Liefert bei der Einw. von konz. H_2SO_4 Phenyltolyl-9,10-anthracen, bei der Einw. von konz. HCl in Eg.-Lsg. Toly- α -diphenyl- α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan. — *Phenyltolyl-9,10-anthracen*, $C_{27}H_{20}$ (VIII.), gelbe Prismen aus Bzl. + A., F. 192°, l. in Bzl. mit schön violetter Fluorescenz. Liefert bei der Oxydation mittels $Na_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. das korrespondierende Diol, das *Tolyl-9-phenyl-10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{22}O_2$ (IX.), durchscheinende, Krystallalkohol enthaltende, an der Luft rasch verwitternde Nadeln, F. des verwitterten Prod. 212°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv indigoblauer Farbe, macht aus KJ Jod frei unter Rückbildung des ursprünglichen KW-stoffes. Dasselbe Phenyltolyl-9,10-anthracen entsteht auch aus Tolylmagnesiumbromid und dem Phenylloxanthranoläthyläther, $CO < (C_6H_5)_2 > C(OC_2H_5) \cdot C_6H_5$, und Reduktion des sich zunächst bildenden Monoäthyläthers des obigen Diols, $(C_6H_5)(C_2H_5O)C < (C_6H_5)_2 > C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3)$, weiße Krystalle, F. 199°, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe. — *Tolyl- α -diphenyl-*

α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan, $C_{21}H_{22}O$ (X.), weiße Nadeln aus A., F. 123°. Bildet bei der Oxydation mittels $Na_2Cr_2O_7$ u. Eg. *Tolyloxy- α -diphenyl- α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan*, $C_{27}H_{22}O_2$ (XI.), Krystalle aus A., Bzl. oder Ä., F. 130°, welches auch durch Kondensation von Tolylmagnesiumbromid mit Diphenylphthalid erhalten wird.

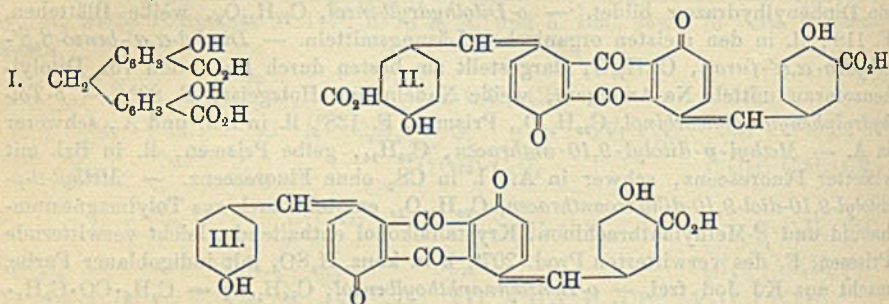
Einw. des p-Tolylmagnesiumbromids auf Monotolylphthalid. In analoger Weise wurden folgende Verb. dargestellt. *Ditolyl- α,α' -oxy- α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan*, $C_{22}H_{20}O_2$, weiße Krystalle, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von A. und Lg., geht sehr leicht unter Verlust von W. in *Ditolyl- α,α' -benzo- β,β' -furan*, $C_{22}H_{18}O$, gelbe Nadeln, F. 125°, l. mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz in den meisten organischen Lösungsmitteln, über. — *Ditolylbenzol*, $C_{22}H_{18}O_2$, weiße Krystalle, F. 184°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv fuchsinroter Farbe. — *Ditolylphthalazin*, $C_{22}H_{18}N_2$, Nadeln aus A., F. 221°. — Überschüssiges Phenylhydrazinacetat reagiert auf o-Ditolylbenzol unter B. eines Monophenylhydrazons, $C_{28}H_{22}ON_2$, gelbe Prismen aus A. + Bzl., F. 171°, ll. in Bzl., swl. in A. u. Ä., während o-Dibenzoylbenzol unter den gleichen Bedingungen ein Diphenylhydrazon bildet. — *o-Ditolylhydrilbenzol*, $C_{22}H_{22}O_2$, weiße Blättchen, F. 118°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Ditolyl- α,α' -benzo- β,β' -dihydro- α,α' -furan*, $C_{22}H_{20}O$, dargestellt am besten durch Reduktion von Ditolylbenzofuran mittels Na-Amalgam, weiße Nadeln aus Holzgeist, F. 89°. — *o-Tolhydrilphenyliditolylcarbinol*, $C_{26}H_{26}O_2$, Prismen, F. 138°, ll. in Bzl. und Ä., schwerer in A. — *Methyl-p-ditolyl-9,10-anthracen*, $C_{26}H_{24}$, gelbe Prismen, ll. in Bzl. mit violetter Fluorescenz, schwer in A., l. in CS_2 ohne Fluorescenz. — *Methyl-2-p-ditolyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{26}H_{26}O_2$, entsteht auch aus Tolylmagnesiumbromid und β -Methylanthrachinon, Krystallalkohol enthaltende, leicht verwitternde Prismen, F. des verwitterten Prod. 207°, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblaue Farbe, macht aus KJ Jod frei. — *o-Benzoylnaphthoylbenzol*, $C_4H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, aus α -Naphthylmagnesiumbromid u. überschüssigem Monophenylphthalid und Oxydation des Reaktionsprod., weiße Krystalle aus Eg., F. 104°, wl. in Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe. — *o-Toluylnaphthoylbenzol*, $C_{25}H_{18}O_2$, erhalten wie die vorhergehende Verb. unter Verwendung von Monotolylphthalid, weiße Prismen, F. 144°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe. (Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 363—97. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Erik Clemmensen und Arnold H. C. Heitman, *Methylendisalicylsäure und ihre Reaktion mit Brom und Jod*. Während die Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd in berechneter Menge mittels 50%ig. H_2SO_4 direkt *Methylendisalicylsäure* (I.) liefert, erhält man bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd ein Prod., in dem der Formaldehyd sich an die Phenolgruppen der Säure anlagert, von denen er beim Kochen mit kaustischem Alkali abgespalten wird. Methylendisalicylsäure reagiert in alkal. Lsg. oder in Eg.-Lsg. in Ggw. von HgO (zum Binden des Halogenwasserstoffs) sehr leicht mit Halogen, jedoch findet keine einfache Substitution statt, vielmehr scheinen während der Rk. mit Halogen 2 Mol. der S. sich zu vereinigen, es entsteht bei Anwendung von so viel Halogen, daß man den Eintritt von n Atomen in 1 Mol. Methylendisalicylsäure erwarten sollte, ein Prod. mit $2n-1$ Atomen Halogen von der allgemeinen Formel $C_{30}H_{18-2n}O_{10}X_n$, wo X = Halogen. Die so entstehenden SS. sind zweibasische Dioxysäuren, da sie bei Behandlung mit Carbonaten zweibasische, mit Hydroxyden vierbasische Salze liefern; sie sind unl. in W., wl. in verd. Mineralsäuren. Ihre alkal. Lsgg. sind stark gefärbt. Beim Acetylieren treten 6 Acetylgruppen ein unter B. von Verb., deren alkal. Lsgg. farblos sind. Diese Rk. spricht dafür, daß zwei Hydroxylgruppen in chinoidem Zustande vorhanden sind. Durch Kochen mit Zn-Staub kann man alles Halogen herausnehmen und gelangt zu Verb. der Formel $C_{30}H_{18}O_{10}$, die

etwa dieselben Eigenschaften besitzen wie die Halogenverbb., u. welche mit Halogen wieder dieselben Substanzen geben, welche direkt aus Methylendisalicylsäure entstehen. Bei Behandlung mit verd. SS. oder Alkalien bei 160° spalten die halogenierten Dicarbonsäuren CO₂ ab u. gehen in Monocarbonsäuren der Zusammensetzung C₁₀H_{16-n}O₃X_n über, die auch aus Methylendisalicylsäure direkt bei Behandlung mit viel überschüssigem Halogen in Ggw. eines alkal. Carbonats entstehen. Sie geben ihr Halogen nicht vollständig ab. Die einzelnen Prodd. beider Reihen ließen sich nicht in befriedigender Weise trennen.

Nach B. u. Rkk. schlagen Vff. die Formeln II. für die Dicarbonsäuren (halogenierte 1,5-Anthrachinon-4,8-dihomo-[5,5']-salicylsäuren), III. für die Monocarbonsäuren (halogenierte 4-Oxy-8-benzal-1,5-anthrachinon-4-homo-[5]-salicylsäuren) vor. Eine gewisse Analogie zu der von den Vff. gefundenen Rk. bildet die oxydative Kondensation von Methylendisalicylsäure zu Oxyaurin (CARO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 943) und die B. von Formaurin (KAHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 143; C. 98. I. 614).



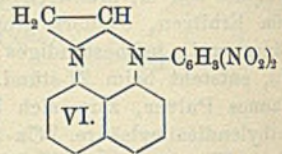
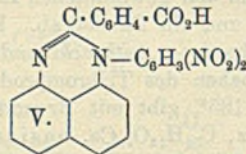
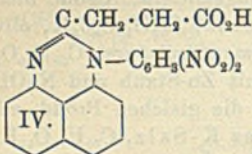
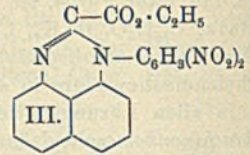
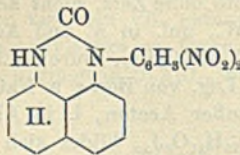
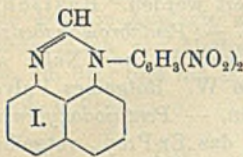
Experimentelles. *Methylendisalicylsäure* wird dargestellt durch 10-stünd. Kochen von 32 g Salicylsäure, 10 g 40%ig. Formaldehyd u. 180 g 50%ig. H₂SO₄ F. (unter Zers.) 238°. Ll. in Ä., Aceton, Eg., A., Essigester, swl. in h. W., unl. in Bzl., Chlf., CS₂ und PAe. Die wss. Lsg. gilt mit FeCl₃ Blaufärbung. Beim Erhitzen der S. allein über ihren F. oder mit Alkalien findet Zers. in *Oxyphenylmethylensalicylsäure*, *Methylendiphenol* und CO₂ statt. Die normalen Salze bilden sich durch Zers. von Carbonaten durch die S., die „basischen“, bei denen auch der H der Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt ist, bei Einw. von Hydroxyd *Ba-Salz*, C₁₆H₁₀O₆Ba·3H₂O, *Dibariumsalz*, C₁₆H₈O₆Ba₂·8H₂O, *Mg-Salz*, C₁₆H₁₀O₆Mg·2H₂O, *Zn-Salz*, C₁₅H₁₀O₆Zn·4H₂O. — *Diacetylmethylendisalicylsäure* aus Methylendisalicylsäure und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Eg.; weißes Pulver, F. 142°, sll. in Ä., A., Aceton, Essigester, Lg., unl. in W., Chlf., CS₂, Bzl., PAe., färbt sich nicht mit FeCl₃. — *Oxyphenylmethylensalicylsäure* (*Oxyphenylhomosalicylsäure*), C₁₄H₈O₄ = HOC₆H₄CH₂C₆H₃(OH)CO₂H, bildet sich aus Methylendisalicylsäure und Kalilauge bei 140° oder beim Erhitzen der S. über ihren F. Schwach rötliche, amorphe Substanz, F. über 60°, swl. in kochendem W., ll. in Ä., Aceton, Essigester, Eg., unl. in Chlf., CS₂, Bzl., PAe. Die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ blau und zers. Alkalicarbonate unter B. von l. Salzen. — *Methylendiphenol*, C₁₂H₁₀O₂ = HOC₆H₄CH₂C₆H₄OH, entsteht als Nebenprodukt bei der 2. Darstellungsweise der *Oxyphenylhomosalicylsäure*. F. 148°. — *Tribromanthrachinondihomosalicylsäure*, C₃₀H₁₃O₁₀Br₃, B. beim Bromieren von Methylendisalicylsäure in alkohol. Lsg. Harte amorphe Stücke (aus Ä.), zers. sich oberhalb 200°, wl. in verd. Mineralsäuren, ll. in Aceton, A., Ae. und mit roter Farbe in Alkalien. Ca-Salz, C₃₀H₁₁O₁₀Br₃Ca, dunkelrot, basisches K-Salz, C₃₀H₉O₁₀Br₃K₄, l. (mit roter Farbe) in W., unl. in Aceton. — *Trijodanthrachinondihomosalicylsäure*, C₃₀H₁₃O₁₀J₃. B. wie das Brom-

prod. und durch Einw. von J u. HgO auf Methylendisalicylsäure in Eg. Rot, zers. sich über 230°. Ist in frisch bereitetem Zustande wl. in verd. Mineralsäuren, ll. in A., Aceton, Essigester und Eg., unl. in W., Chlf., Bzl., CS₂ u. PAe. Alkalien und Alkalicarbonate geben rote, l. Salze, die aus konz. Lsgg. durch A. in gallertartiger Form gefällt werden. Ca-Salz, C₃₀H₁₁O₁₀J₃Ca, basisches K-Salz, C₃₀H₉O₁₀J₃K₄. — Eine Hexaacetylverb., C₃₀H₁₁O₁₀J₃(CH₃CO)₆ (!), entsteht durch Essigsäureanhydrid in Eg. Gelb, l. in A., Ä., Essigester, Eg., unl. in Bzl., PAe. — *Heptabromanthrachinondihomosalicylsäure*, C₃₀H₉O₁₀Br₇ (!), wird durch Fällung mit A. vom Tribromprod. getrennt. Hellgelbes Pulver (aus Aceton + A.). Zers. über 200°, sll. in Aceton, wl. in A., unl. in Chlf., Bzl., CS₂, PAe. Alkalien l. die Verb. mit roter Farbe, sie konnte ohne Zers. nicht acetyliert werden. Basisches K-Salz, C₃₀H₅O₁₀Br₇K₄, l. in W., unl. in A. und Aceton. — *Pentabromoxybenzalanthrachinonhomosalicylsäure*, C₂₉H₁₁O₈Br₅, durch Einw. von Br und NaBr auf Methylendisalicylsäure in einer Lsg. von Borax u. NaOH in W. Rotgelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln außer Aceton, l. in Alkalien. — *Pentajodoxybenzalanthrachinonhomosalicylsäure*, C₂₉H₁₁O₈J₅, bildet sich wie das Br-Prod., rotgelbes, amorphes Pulver, praktisch unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schm. nicht beim Erhitzen, sondern gibt J und ein Phenol ab. K-Salz, C₂₉H₁₀O₈J₅K, olivgrünes, unl., luftbeständiges Pulver. — *Anthrachinondihomosalicylsäure*, C₃₀H₁₆O₁₀ (II.), entsteht beim 24-stünd. Kochen des Tribromprod. mit Zn-Staub und NaOH. Braunes Pulver, zers. sich bei 185°, gibt mit Br und J die gleichen Prodd. wie Methylendisalicylsäure. Ca-Salz, C₃₀H₁₄O₁₀Ca, basisches K-Salz, C₃₀H₁₂O₁₀K₄. Durch Einw. von Äthyljodid auf das Ag-Salz entsteht der Äthylester, l. in Bzl. gibt eine Acetylverbindung, *Hexaacetyldioxyanthrachinondihomosalicylsäureäthylester*, C₃₂H₁₂O₈(CH₃CO)₆(CO₂C₂H₅)₂, amorph, braun, F. über 70°, sll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Ä., Essigester, wl. in CS₂, unl. in PAe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 733–45. Mai. Detroit. Lab. of PARKE, DAVIS & Co.) PINNER.

Franz Sachs und R. B. Forster, *Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe*. III. *Abkömmlinge des o,p-Dinitrophenylamino-(1-naphthylamins)-(8)*. (2. Abhandlung: SACHS, STEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3674; C. 1909. II. 1663.) Nach SACHS (LIEBIGS Ann. **365**. 53. 135; C. 1909. I. 1409. 1821) lassen sich Periringschlüsse leicht bei der Umsetzung von 1,8-Diaminonaphthalin mit Carbonylverb. und Säuren (bezw. Säureestern, Säurechloriden etc.) erzielen. Die am Perinaphthylendiamin ausgeführten Verss. werden auf das *o,p-Dinitrophenylamino-(1-naphthylamin)-(8)* übertragen, wobei es sich zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit des Diamins durch die Einführung des Dinitrophenylrestes stark herabgesetzt wird. Es gelingt nicht in jedem analogen Fall, Ringschluß zu erhalten, und in denjenigen Fällen, bei denen er eintritt, ist er nur unter energischeren Bedingungen zu erzielen. — Während bei den Carbonsäuren nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Diamins und seines Dinitrophenylderivats bestehen, zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Carbonylverb. (Aceton, Acetessigester) ein prinzipieller Unterschied; die Dinitroverb. gibt in diesen Fällen keine säurebeständigen Verb. mit Periring, sondern die entsprechenden, gegen SS. sehr unbeständigen Naphthylimide. — CS₂ reagiert mit dem Dinitrophenylderivat überhaupt nicht; Phenylsenföl und Phenylisocyanat liefern in n. Weise Harnstoffe.

1-o,p-Dinitrophenylperimidin (I.). Beim Kochen von Dinitrophenylaminonaphthylamin mit wasserfreier Ameisensäure. Rotbraune Krystalle aus verd. Methylalkohol, schm. bei 175°, zers. sich bei 265°, l. in konz. H₂SO₄ mit brauner Farbe. — *Pikrat*, C₂₁H₁₃O₁₁N₇. Orangerote Krystalle, F. 232°. — *1-Acetylamino-8-o,p-dinitrophenylaminonaphthalin*, C₁₈H₉(NH·CO·CH₃)·NH·C₆H₃(NO₂)₂. Beim Erhitzen der Dinitroverb. mit Acetanhydrid. Gelbe Krystalle aus A., F. 237°; l. in konz. H₂SO₄ mit

dunkelgelber Farbe. Gibt mit konz. HNO_3 eine Tetranitroverb. (gelbe Krystalle, F. 248°). — *1-Benzoylamino-8-o,p-dinitrophenylaminonaphthalin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus sd. Benzoylchlorid und dem Dinitrokörper. Krystalle aus Eg. oder Xylol, F. 271 bis 272°; meist wl.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *1-Cinnamoylamino-8-o,p-dinitrophenylaminonaphthalin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$. Aus der Dinitroverb. und Zimtsäurechlorid. Gelbe Krystalle aus Xylol, F. 258—259°, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *1-Carbäthoxylamino-8-o,p-dinitrophenylaminonaphthalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Aus der Dinitroverb. und Chlorkohlensäureester im Rohr bei 100°. Bronzefarbene Krystalle, F. 184—185°; zers. sich bei 260—270°. — *1-o,p-Dinitrophenyl-dihydroperimidon-(2)* (II.). Beim Erhitzen der letztbeschriebenen



Verb. auf 193° unter 10—12 mm Druck oder aus dem Dinitrokörper mittels Phosgen in Eg. in Ggw. von Na-Acetat. Rote Prismen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallxylol aus Xylol; färbt sich gegen 150° dunkel, schm. bei 267—268° (Zers.), unl. in Chlf., A., Bzl., leichter l. in Eg. und Xylol; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthyl-(1-phenylharnstoff)*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Aus Phenylisocyanat u. der Dinitroverb. in Xylol. Orangefarbenes Krystallpulver, F. 229—230°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe; ll. in Eg., weniger l. in A., Bzl., PAe. und Ä. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthyl-(1-phenylthioharnstoff)*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_5\text{S}$. Aus der Dinitroverb. und Phenylsenföhl in sd. Chlf. Orangefarbene Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 182°; ll. in Chlf.; weniger l. in Bzl., A., Eg.; fast unl. in PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgelber Farbe. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthyl-(1-oxamidensäuremethylester)*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Aus der Dinitroverb. und Oxalsäuredimethylester im Rohr bei 100°. Gelbe Krystalle aus Aceton + W., F. 209—210°. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthyl-(1-oxamidensäureäthylester)*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$. Neben dem folgenden Perikörper analog dem Methylester. Gelbe Krystalle aus Essigester, F. 191—192°. — *1-o,p-Dinitrophenylperimidin-2-carbonsäureäthylester* (III.). Rote Krystalle aus Essigester, schm. bei ca. 20° niedriger als der eben beschriebene Äthylester u. ist leichter l. als dieser; l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthyl-(1-succinamidensäure)*, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Dinitroverb. mit Bernsteinsäureanhydrid in Eg.-Lsg. Gelbe Krystalle aus verd. A., die ca. 1 Mol. A. enthalten; färbt sich bei 190° rot, schm. bei 227° (Zers.); l. in A. und Essigsäure, weniger l. in Bzl., Chlf., Ä., kaum l. in W., unl. in Lg.; l. in Alkalien und konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Anhydroverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (wahrscheinliche Formel IV.). Bei mindestens 4-stdg. Kochen der obigen Eg.-Lsg. Gelbe Krystalle aus Chlf. + Bzl.; enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Bzl., F. 227°; ll. in Chlf. und Eg., sonst wl. oder unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit grüngelber Farbe. — *1-o,p-Dinitrophenyl-2-o-carboxylphenylperimidin* (V.). Aus der Dinitroverb. und Phthalsäureanhydrid in sd. Eg. Gelbe Krystalle, F. 297°; l. in Eg. (1:140), Pyridin und Anilin, l. in

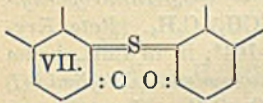
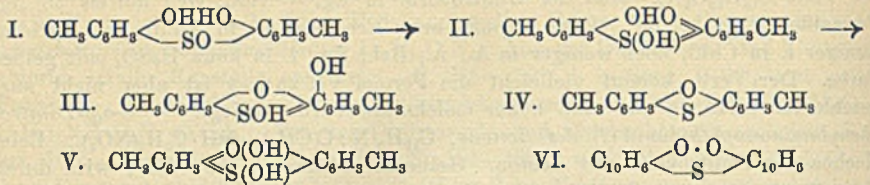
konz. H_2SO_4 mit dunkelblauer Farbe. Gibt mit Zinkstaub und Eg. eine Diaminoverb., die bis 340° nicht schm. und ein bei 220° schm. Pikrat liefert.

Verb. $C_{18}H_{12}O_4N_4$. Aus der Dinitroverb. in Eg. + verd. HCl mittels 35%ig. Formaldehydsg. bei 60° . Rot, verpufft beim Erhitzen; ll. in Anilin und Pyridin, weniger l. in Chlf., noch weniger in A., Ä., Bzl., Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Der Verb. kommt vielleicht die Formel VI. zu; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß in ihr eine höher molekulare Verb. vorliegt. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthylimid-(1) des Acetons*, $C_{10}H_6[N:C(CH_3)_2] \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Beim Kochen der Dinitroverb. mit Aceton. Gelbe Krystalle, F. $166-167^\circ$; wird durch Essigsäure oder w. verd. A. in seine Komponenten zerlegt. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthylimid-(1) des Acetophenons*, $C_{10}H_{10}O_4N_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. Rote Krystalle, die beim Aufstreichen auf Ton gelb werden, F. $163-164^\circ$; ll. in Chlf., kaum l. in Bzl. und A., l. in Eg. unter Zers. — *8-o,p-Dinitrophenylaminonaphthylimid-(1) des Acetessigsäureäthylesters*, $C_{10}H_{10}O_4N_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle aus Chlf. + PAe., F. $167-168^\circ$, l. in Amylalkohol, Essigester, weniger l. in Bzl. u. A.; wird durch Essigsäure in seine Komponenten gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1733—48. 8/7. [9/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, *Über die Konstitution von Dehydro- β -naphtholsulfid und die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische o-Oxysulfoxyde*. Die Abhandlung befaßt sich mit den zuerst entstehenden Prodd. bei der Einw. von H_2SO_4 auf die Sulfoxyde von *p*-Kresol und *p*-Chlorphenol (vgl. I. u. Journ. Chem. Soc. London 99. 408; C. 1911. I. 1593). Reagieren diese Körper nur wenige Minuten aufeinander und mischt man das Reaktionsprod. mit überschüssigem W., so entstehen hellorange gelbe, sehr unbeständige Verbb., die sich schon beim Erwärmen mit den meisten organischen Lösungsmitteln zersetzen. Sie sind isomer zum ursprünglichen aromatischen Sulfoxyd und aus ihm offenbar durch intermolekulare Umlagerung entstanden. Die Reduktion dieser Verbb. führt zu Phenoxthinen (IV.), nicht zu Oxphenoxthinen, daher ist der O nicht in Form von Phenolhydroxyl vorhanden, sondern haftet an der Oxthingruppe, und zwar am Schwefel. Das wird bestätigt durch die B. von Phenoxthinoxiden, und zwar am Schwefel. Das wird bestätigt durch die B. von Phenoxthinoxiden bei verlängerter Einw. von H_2SO_4 . Daß das zweite O-Atom nicht auch am Schwefel sitzt, z. B. in Form einer hydratisierten Thionylgruppe $S(OH)_2$, geht daraus hervor, daß die Verbb. nicht die Rkk. der Thionylgruppe geben, daß sie mit k. wss. Alkali Phenoxthine zusammen mit Substanzen von Phenolcharakter liefern, während das betreffende Sulfoxyd dieses Verhalten nicht zeigt, und daß aus aromatischen Sulfoxyden und H_2SO_4 keine Substanzen vom Orthotypus entstehen. Die einzig verbleibenden Strukturmöglichkeiten sind die eines Thiooxoniumhydroxyds (V.) und die isomere Form von Chinolcharakter (III.), welche beide wohl leicht ineinander übergeben können, u. von welchen die erstere in saurer Lsg. in Form eines Salzes, die letztere in neutraler Lsg. oder in freiem Zustand bevorzugt sein wird. Die Vff. geben der stabileren Chinolformel den Vorzug.

Die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanzen sind die folgenden: Reduktion führt zu Phenoxthinen (IV.); diese entstehen auch (gleichzeitig mit Substanzen von Phenolcharakter) mittels wss. Alkali; verlängerte Einw. von H_2SO_4 führt zu Phenoxthinoxiden; sie sind schwach basisch, das Dimethylderivat liefert eine Platinchloridverb., welche durch hydrolysierende Agenzien zers. wird; sie sind nicht sehr beständig u. zers. sich beim Erhitzen unter gleichzeitiger Reduktion und Oxydation in Phenoxthin und Phenolderivat. — Da die Sulfide nicht in ähnlicher Weise mit H_2SO_4 reagieren, wie die Sulfoxyde, so ist die Thionylgruppe an der B. des Oxthinsystems als beteiligt anzusehen. Die erste Stufe der Rk. ist also

die B. des Sulfoniumchinons (II.), dann folgt die intramolekulare Umlagerung desselben in die Phenoxththinverb. (III.).

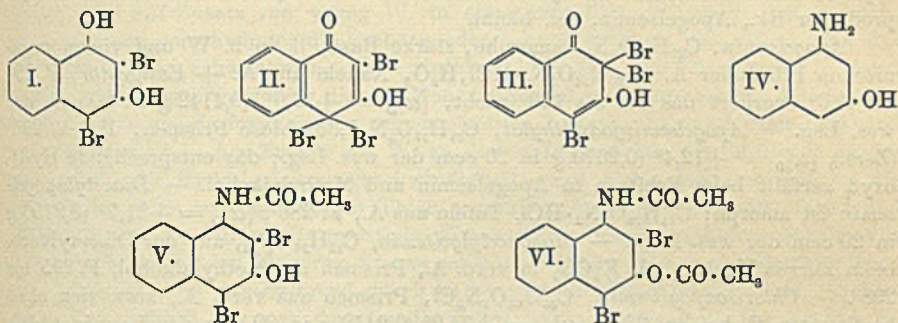


Dehydro- β -naphtholsulfid. Die Vff. bestätigen die wichtigeren Resultate von HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2999; C. 95. I. 52). Sie sind aber der Ansicht, daß diesem Körper nicht die von HENRIQUES gegebene Peroxydformel (VI.), sondern eher die eines Sulfoniumchinons (VII.) zukommt. — Die Einw. von alkoh. Alkali auf dieses β -Naphthosulfoniumchinon erfolgt so, daß es H_2O addiert zum Sulfoniumhydroxyd (vgl. II.), welches sich in das Thioxoniumderivat (vgl. III.) umlagert, auf das nun Alkali unter B. von Naphthoxthin (vgl. IV.) einwirkt.

Experimentelles. 2,7-Dichlorphenoxthioniumhydroxyd, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$ (vgl. III.); aus reinem p-Chlorphenol-o-sulfoxyd und k. konz. H_2SO_4 nach 15 Min.; hellorange-farbige Platten (aus k. Methylalkohol oder Aceton); F. 142—145°; zers. sich auf dem Wasserbad in 2,7-Dichlorphenoxthin, gibt mit Zn und Essigsäure oder mit H_2SO_4 oder mit NaOH ebenfalls 2,7-Dichlorphenoxthin. — Dibenzoylverb. des p-Chlorphenol-o-sulfoxyds, $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{S}$; F. 207°. — 2,7-Dimethylphenoxthioniumhydroxyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (III.); aus reinem p-Kresol-o-sulfoxyd und k. H_2SO_4 nach 7—8 Min.; orangefelbe Flitter; schm. unscharf bei 105—110°; weniger beständig als die Dichlorverb. — Platinchlorid; lederfarbiges Pulver. — Pikrat; grünlichbraun. Die diversen Rkk., wie bei der Dichlorverb. ausgeführt, ergeben 2,7-Dimethylphenoxthin. — Dehydro- β -naphtholsulfid, β -Naphthasulfoniumchinon, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (VII.); entsteht außer nach HENRIQUES auch aus einer Lsg. von β -Naphtholsulfid in NaOH mit Jod in KJ-Lsg.; F. 158° (aus Eg.); macht aus KJ-Lsg. Jod frei. — Hydrazon, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}$; orangefarbige Flitter; F. 182°. — Die Oxydation von β -Naphtholsulfid in neutraler Lsg. mit Aceton u. konz. H_2O_2 ergibt einen in PAe. weniger l. sandigkrystallinischen Körper, sowie in PAe. leichter l. rote Nadeln von unscharfem F. 105—110°, wahrscheinlich oxthioniumähnlicher Art, da sie mit Zn-Staub u. Eg. Naphthoxthin liefern. — Dibenzoyl- β -naphtholsulfid, $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$; F. 208°; gibt mit H_2O_2 und h. Essigsäureanhydrid Dibenzoyl- β -naphtholsulfoxyd, $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$; hellgelb, krystallinisch; F. 160°; l. sich in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. (Journ. Chem. Soc. London 99. 973—84. Mai. Org.-chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Richard Meyer und Kurt Wolfsleben, Zur Kenntnis des Naphthoresorcins und des 1,3-Aminonaphthols. Verss. zur Darst. eines m-Chinons der Naphthalinreihe (MEYER, DASAMARI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2438; C. 1908. II. 785) aus Naphthoresorcin oder 1,3-Aminonaphthol, bezw. Substitutionsprodd. derselben gaben Veranlassung zur Darst. der folgenden Verb. — Dibromnaphthoresorcin (I.). Aus Naphthoresorcin in Eg. mittels Br unter Eiskühlung. Nadeln aus Eg. + W., F. 128—129°, ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W.; färbt sich feucht an der Luft braun. — Acetat, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus der Dibromverb. in k. Eg. mit Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 . Krystalle aus Methylalkohol, F. 125°, meist ll. — Tribromnaphthoresorcin, $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Br}_3(\text{OH})_2$. Aus Naphthoresorcin in Eg. mittels 8 Atomen Br. Nadeln aus CS_2 , F. 186° (Zers.), in der Wärme meist ll. — Acetat,

$C_{10}H_3Br_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 182°. — *Benzoat*, $C_{10}H_3Br_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus dem Tribromkörper u. Benzoylchlorid bei 150°. Nadeln aus Aceton; schm. unscharf bei 129°; unl. in W., sonst meist ll. — *Ketobromid*, $C_{10}H_5O_2Br_3$ (II. oder III.). Beim Eintragen einer wss. Lsg. von Naphthoresorcin in Brom, das mit W. übergossen ist. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Lg. oder Bzn., zers. sich bei 85°; kaum l. in Lg. und Bzn., sonst ll. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid das Acetat des Dibromnaphthoresorcins (s. o.). Aus diesem Verhalten ergeben sich für die Verb. $C_{10}H_5O_2Br_3$ unter Berücksichtigung der analogen B. des Tribromresorcindiacetats aus Pentabromresorcin die beiden obigen Formeln. — Beim Einleiten von Cl in die Eg.-Lsg. des Naphthoresorcins wird das schon von ZINCKE und EGLY (LIEBIGS Ann. 300. 190; C. 98. I. 1056) auf gleiche Weise dargestellte „2,4-Tetrachlor-1,3-diketotetrahydronaphthalin“, bezw. sein Hydrat erhalten. Ein m-Chinon läßt sich auf diesem Wege nicht gewinnen. — Beim Einleiten von CO_2 -freier Luft in eine alkal. Lsg. von Naphthoresorcin entsteht das bekannte Oxynaphthochinon.



1,3-Aminonaphthol (IV.). *Dibenzoat*, $C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus salzsaurem Aninonaphthol und Benzoylchlorid oder -bromid bei 130°. Nadeln aus Eg., F. 188°. — *1,3-Oxynaphthylloxaminsäureäthylester*, $HO \cdot C_{10}H_6NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Beim Kochen des Aminonaphthols mit Äthylloxalat. Schwach gelbliche Nadeln aus Chlf., F. 171°, ll. in A., Chlf., Aceton. — *Oxaminsäure*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. Aus dem Ester durch verd. NaOH. Nadeln aus Methylalkohol oder W., F. 219° (Zers.), ll. in A. und h. W. — *1,3-Oxynaphthylloxamid*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Beim Lösen des Äthylesters in h. NH_3 . Gelbliche Nadeln aus A., F. 260°, ll. in A., Eg., h. W. — *1,3-Oxynaphthylphthalaminsäure*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus 1,3-Aminonaphthol und Phthalsäureanhydrid in h. Xylol. Krystalle aus verd. A., F. 220° (Zers.), ll. in A., kaum l. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 . — *α -Naphthylphthalaminsäure*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (PUCCI, Gazz. chim. ital. 15. 480). Aus α -Naphthylamin und Phthalsäureanhydrid in h. Toluol, Nadeln aus A., F. 183—185°. — *β -Naphthylphthalaminsäure*, $C_{18}H_{13}O_3N$. Analog der α -Verb. erhalten. Nadeln aus A., F. 200° unter Zerfall in W. u. das entsprechende Imid. — *Monobromaminonaphtholdibenzoat*, $C_{10}H_5ONBr(C_6H_5)_2$. Aus dem obigen Dibenzoat in h. A. mittels Br. Krystalle aus A. Br tritt vermutlich in Stellung 2 oder 4 ein. — *Dibromaminonaphtholdiacetat* (V.). Aus dem Monoacetat des 1,3-Aminonaphthols und Br in Eg. Nadeln aus Eg., F. 210° (Zers.). — *Dibromaminonaphtholdiacetat* (VI.). Beim Kochen des Dibromderivats, das man aus 1,3-Aminonaphthol in A. mittels der berechneten Menge Br erhält, mit Eg. und Acetanhydrid oder aus dem oben beschriebenen Monoacetat mittels Acetanhydrid u. konz. H_2SO_4 . Nadeln aus Eg., F. 230°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1953—66. 8/7. [30/5.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Charles Watson Moore, *Einige Derivate des Gelsemin. Gelsemin*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, (Journ. Chem. Soc. London 97. 2223; C. 1911. I. 165) ist gegen sd. wss. KOH u. gegen die Reduktion mit Na u. sd. A. durchaus beständig, wird aber durch $KMnO_4$ sehr leicht oxydiert; es enthält kein Meth- oder Äthoxyl. — *Acetylgelsemin*, $C_{22}H_{24}O_3N_2$, aus Gelsemin u. Acetanhydrid in Ggw. von Pyridin, farblose Prismen mit $1 CH_4O$ aus Methylalkohol, F. unscharf 60–70°, nach Entfernung des Methylalkohols F. 106–108°, $[\alpha]_D = +23,9^\circ$ (0,3490 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). $C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl$, Prismen aus Methylalkohol + Essigester. — *Gelseminjodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_2N_2J$, Blättchen mit $1 H_2O$ aus W., $[\alpha]_D = +8,9^\circ$ (0,2050 g wasserfreier Substanz in 20 ccm der wss. Lsg.); das entsprechende Hydroxyd zerfällt beim Erhitzen in Gelsemin und Methylalkohol. — Kocht man Gelsemin 3 Stdn. mit konz. HCl, so erhält man ein Gemisch der Hydrochloride von drei Basen; von den freigemachten Basen ist Chlorisoapogelsemin in W. unl.; aus der Lsg. der beiden anderen in Aceton krystallisiert Isoapogelsemin, das zum größten Teil in dem nichtkrystallisierenden Anteil der Hydrochloride enthalten ist, aus, während das Hauptprod. der Rk., Apogelsemin, gel. bleibt.

Apogelsemin, $C_{20}H_{24}O_3N_2$, amorphe, starke Base, ll. in h. W und vielen organischen Fll. außer A. $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl, H_2O$, Nadeln aus A. + Essigester, F. 250 bis 260°, verliert das W. bis 120° nicht, $[\alpha]_D = +18,9^\circ$ (0,4142 g in 20 ccm der wss. Lsg. — *Apogelseminjodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_3N_2J$, farblose Prismen, F. ca. 295° (Zers.), $[\alpha]_D = +12,4^\circ$ (0,2670 g in 20 ccm der wss. Lsg.; das entsprechende Hydroxyd zerfällt beim Erhitzen in Apogelsemin und Methylalkohol. — *Diacetylapogelsemin* ist amorph; $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot HCl$, Tafeln aus A., F. 286°, $[\alpha]_D = +21,7^\circ$ (0,2150 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *Monoacetylgelsemin*, $C_{22}H_{28}O_4N_2$, aus der Diacetylverb. beim kurzen Kochen mit K_2CO_3 in verd. A., Prismen aus Methylalkohol, F. 295 bis 298°. — *Chlorisoapogelsemin*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$, Prismen aus verd. A., zers. sich ohne bestimmten F. bei ca. 220°, $[\alpha]_D = +74,2^\circ$ (0,2448 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl \cdot HAuCl_4, H_2O$, orange Prismen aus verd. A., zers. sich bei 160°. — *Chlorisoapogelseminjodmethylat*, $C_{21}H_{26}O_2N_2ClJ$, Prismen aus Methylalkohol, F. ca. 265° (Zers.). — *Acetylchlorisoapogelsemin*, $C_{22}H_{25}O_3N_2Cl$, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 180°, $[\alpha]_D = +142,9^\circ$ (0,2040 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *Isogelsemin*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, aus Chlorisoapogelsemin beim Kochen mit 10 Tln. Diäthylanilin, Prismen mit $1 C_3H_6O$ aus Aceton, F. 105–108°, nach dem Vertreiben des Acetons F. 140–145°, $[\alpha]_D = +25,2^\circ$ (0,1192 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *Bromisoapogelsemin*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Br$, aus Gelsemin bei mehrstdg. Kochen mit HBr, Tafeln aus Essigester, zers. sich bei ca. 220° ohne bestimmten F.

Isoapogelsemin, $C_{20}H_{24}O_3N_2$, entsteht auch bei der Hydrolyse von Chlorisoapogelsemin, Krystalle aus A., F. ca. 310°, fast unl. in den meisten Fll. außer Pyridin, $[\alpha]_D = +16,6^\circ$ (0,4812 g in 20 ccm der Lsg. in Pyridin). $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl, H_2O$, $[\alpha]_D = +27,1^\circ$ (0,2090 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *Isoapogelseminjodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_3N_2J$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 266° (Zers.), $[\alpha]_D = +28,1^\circ$ (0,3260 g in 20 ccm der wss. Lsg.). — *Diacetylisoapogelsemin* ist amorph; $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot HCl$, Tafeln mit $1 H_2O$ aus 95% ig. A., F. 305°, swl. in absol. A., $[\alpha]_D = +24,6^\circ$ (0,2304 g in 20 ccm der wss. Lsg.) (Journ. Chem. Soc. London 99. 1231–40. Juni. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

K. Fries und W. Vogt, *Zur Kenntnis des Thianthrens*. Von den fünf Oxydationsprodd. des Thianthrens (I–V.) haben die Vff. die noch fehlenden drei Oxyde (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 756; C. 1911. I. 1296) darstellen können. *Thianthrenmonosulfoxyd* (I.) wurde nach der für die Dimethylverb. gegebenen Vorschrift dargestellt (vgl. FRIES, VOLK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1174; C. 1909. I. 1574, und HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London 97. 2586; C. 1911. I. 642);

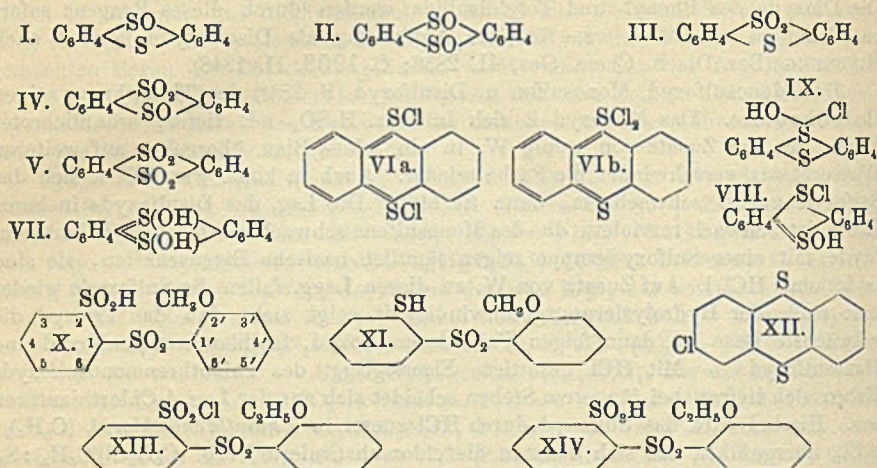
Thianthren nimmt überraschend leicht 1 Atom O auf. *Thianthrenmonosulfon* (III.) wird erhalten, wenn man Cl auf eine sd. wasserhaltige Eg.-Lsg. des Thianthrens einwirken läßt. Mit starker HNO_3 wird es leicht weiter zum *Trioxyd* IV. oxydiert, das man auch aus dem Monosulfoxyd und den isomeren Disulfoxyden durch Cl u. H_2O bei höherer Temp. gewinnen kann. — Mit einer Lsg. von HBr in Eg. behandelt, gehen das Monosulfoxyd I. und die Disulfoxyde II. glatt in Thianthren zurück, Thianthrensulfonsulfoxyd IV. gibt dagegen das Monosulfon III. (Sulfone reagieren nicht mit HBr; man hat also im HBr-Eg. ein Mittel, um rasch zu entscheiden, ob Sulfoxyd oder Sulfon vorliegt; im ersteren Fall tritt Färbung auf, herührend vom Sulfidbromid oder freiem Br, im zweiten Fall bleibt die Lsg. farblos). Die Dioxyde des Phenyl- und Tolyldisulfids werden durch dieses Reagens sofort zu Disulfiden reduziert, was für ihre Auffassung als Disulfoxyde spricht nach HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836; C. 1908. II. 1348).

Das Monosulfoxyd, Monosulfon u. Disulfoxyd (F. 284°) des Thianthrens zeigen Halochromie. Das Monoxyd l. sich in konz. H_2SO_4 mit tiefer, bräunlichroter Farbe, die auf Zusatz von wenig W. in ein reines Blau übergeht; auf weiteren Wasserzusatz verschwindet die Farbe wieder. Auch in konz. wss. HCl l. sich das Sulfoxyd zuerst schwachrosa, dann tiefblau. Die Lsg. des Disulfoxyds in konz. H_2SO_4 ist schwach rotviolett, die des Monosulfons schwach rosafarben. Thianthrenoxyde mit einer Sulfoxydgruppe zeigen sämtlich basische Eigenschaften, sie sind in k. konz. HCl l. Auf Zusatz von W. zu diesen Lsgg. fallen die Sulfoxyde wieder aus; nach der Hydrolysierungsgeschwindigkeit zeigt sich, daß das Trioxyd die schwächste Base ist, dann folgen Thianthrensulfoxyd, Isothianthrendisulfoxyd und Monosulfoxyd. — Mit HCl gesättigte Eisessiglsgg. des Thianthrenmonosulfoxyds färben sich tiefrot, bei längerem Stehen scheidet sich aus der Lsg. 4-Chlorthianthren aus. Hierbei wird das Sulfoxyd durch HCl zuerst in *Thianthrendichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2 : \text{S}_2\text{Cl}_2$, übergeführt, das sich dann in die chlosubstituierte Verb. $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4) : \text{S}_2$, umwandelt. Das Thianthrendichlorid gleicht in seinem Verhalten dem Diphenylsulfidchlorid (vgl. nachstehendes Referat) u. den Sulfidbromiden. Durch Feuchtigkeit wird es in HCl u. Thianthrenmonosulfoxyd umgesetzt. Der Vorgang ist also umkehrbar: $(\text{C}_6\text{H}_4)_2 : \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_4)_2 : \text{SO} + 2\text{HCl}$. Beim Erhitzen wird das Thianthrendichlorid in Thianthren und Cl gespalten. Auffällig ist die tiefe, dem Kaliumbichromat ähnliche Färbung des Thianthrendichlorids. Auch das Dichlorid des Dimethylthianthrens ist tiefrot gefärbt; 4,3'-*Dimethoxythianthren* (Nadeln aus A.; F. 170°) wird durch Cl blau gefärbt. — Die Vf. ziehen daher für das Chlorid die chinoide Formel VI. in Betracht, welche auch erklärt, daß Thianthren selbst mit einem großen Überschuß von Cl nur ein Dichlorid bildet. — Die B. eines o-chinoiden Dichlorids aus Thianthren und Cl entspricht der Überführung von Thiodiphenylamin mit Halogenen in Phenazthioniumsalze, die Umwandlung des Thianthrensulfoxyds in die o-chinoide Verb. durch HCl oder konz. H_2SO_4 der Entstehung von Phenazthioniumsalzen aus Diphenylaminsulfoxyd.

Das rote Dichlorid wird von konz. HCl mit rein blauer Farbe gel., auch die rote Schwefelsäurelsg. des Sulfoxyds geht mit etwas W. in eine tiefblaue Lsg. über. In diesen Lsgg. liegen vielleicht basische Salze der chinoiden Sulfoniumverb. VII. vor. Die blauen Salze stehen im Gleichgewicht mit den farblosen, deren Lsgg. auf weiteren Zusatz von W. entstehen (vgl. VIII. und IX.). — Thianthrensulfoxyd addiert in Bzl. oder Eg. ebenfalls Cl; die entstehende gelbe Lsg. gibt mit W. sofort *Thianthrendisulfoxyd*. Dieses entsteht auch aus Thianthren unmittelbar, wenn man seine Lsg. in Eg. oder Bzl. mit Cl sättigt und dann mit W. durchschüttelt.

Die *Disulfone der Thianthrene* erleiden leicht eine *Spaltung* des durch Schwefel geschlossenen Ringes. Wird Thianthrendisulfon (V.) mit äthylalkoh. Kali gekocht,

so geht es in eine Verb. $C_{14}H_{14}O_5S_2$, mit Na-Methylat in eine Verb. $C_{13}H_{13}O_5S_2$ von gleichen chemischen Eigenschaften über. Diese Spaltprodd. sind alkalilöslich und die Vff. halten sie für Sulfinssäuren der Formel X. Cl und Br wandeln sie in Sulfohalogenide um, die sich in die Anilide und in die Sulfo Säuren überführen lassen. Die Reduktion des Spaltprod. führt zu einem Mercaptan (XI.). Das aus diesem Mercaptan durch Oxydation entstehende Disulfid bildet sich auch unmittelbar aus der Sulfinssäure X. beim Behandeln mit HBr und Eg. Die Rk. verläuft unter Abscheidung von Br und scheint für *Sulfinssäuren* allgemein gültig zu sein. Durch dieses Verhalten gegen HBr treten die Sulfinssäuren an die Seite der Sulfoxyde u. in Gegensatz zu den Sulfonen.



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. *Thianthren*; Darst. aus 100 g fein gepulvertem $AlCl_3$ in 500 g Bzl. mit 200 g S_2Cl_2 und 300 g Bzl. unter Röhren; man läßt 5 Stdn. stehen, erhitzt unter Rückfluß (und Röhren!) zum Sieden bis zum Aufhören der HCl-Entw. und versetzt den zurückbleibenden schwarzen Kuchen mit Eiswasser; fast farblose, etwas fettig sich anfühlende Nadeln; Kp_{20} 216—218°. — $C_{12}H_8S_2 \cdot FeCl_3$; entsteht in Eg.; bronzeglänzende Nadelchen; violettes Pulver; wird durch W. und verd. HCl gespalten. — Aus Thianthren in h. Eg. und HNO_3 (D. 1,2) entsteht *Thianthrenmonosulfoxyd*, $C_{12}H_8OS_2$ (I.); Nadeln (aus Methylalkohol oder Bzl.); F. 143°; sl. in Chlf. und Aceton, wl. in A.; zwl. in Bzn. und Ä.; reichlich l. in sd. W. Bei längerem Stehen oder Erwärmen der Lsgg. in H_2SO_4 und H_2O (vgl. oben) findet Umwandlung in Thianthren statt. — *Thianthrenmonosulfon*, $C_{12}H_8O_2S_2$ (III.); farblose Blättchen (aus Eg.); F. 159°; sl. in Chlf., wl. in Bzn., Ä. u. W.; gibt mit H_2O_2 in h. Eg. und mit Chromsäure oder bei längerer Einw. von Cl in h. Eg.-Lsg. u. etwas W. das Disulfon. — *Thianthrensulfonylsulfoxyd* (*Thianthrentrioxyd*, IV.); derbe, prismatische Krystalle (aus A.); F. 216°; ll. in Chlf.; wl. in Ä. und PAe.; nicht unerheblich l. in sd. W.; l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung; gibt mit Chromsäure das Disulfon. — *Thianthren-dichlorid*, $C_{12}H_8Cl_2S_2$ (vgl. VI a. oder b); rote, prismatische Krystalle; ll. in Chlf.; wl. in Eg., CCl_4 und Bzn.; geht in Lsgg. in farbloses 4-Monochlorthianthren über. $C_{12}H_7ClS_2$ (XII.); entsteht auch aus Thianthrensulfoxyd in Eg. bei zweimaligem Einleiten von HCl-Gas; Darst. aus Thianthren in 5 Tln. Chlf. und 1 Mol. Cl; prismatische Krystalle (aus Eg.); F. 84°; leichter l. als Thianthren; ll. in Bzn.; wl. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit violettrosa, beim Stehen violettblau werdender Farbe. — 4,4'-Dichlorthianthren, $C_{12}H_8Cl_2S_2$; aus Chlorthianthren, bezw. Thianthren in Chlf

und der berechneten Menge Cl; aus Chlorthianthrensulfoxyd und HCl in Eg.; aus Chlorbenzol, S_2Cl_2 u. $AlCl_3$; Nadeln (aus Eg. oder Bzl.); F. 171° ; Kp.₂₀ $240-260^\circ$; ll. in Chlf., wl. in A., Ä. und Bzn.; l. in konz. H_2SO_4 zuerst blauviolett, dann rein blau.

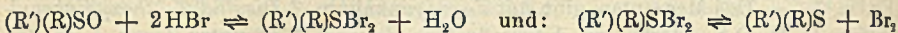
2-Sulfinsäure-2'-äthoxydiphenylsulfon, $C_{14}H_{14}O_5S_2$ (vgl. X.); aus Thianthren-disulfon u. äthylalkoh. KOH; Nadeln (aus A. + verd. HCl); F. 151° unter Zers.; wl. in W., Eg., Bzl. u. Ä. — Na-Salz; Büschel von Nadeln; wl. — *2-Mercaptan-2'-äthoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_3S_2$ (vgl. XI.); aus der Sulfinsäure mit A., überschüssigem Zinkstaub und HCl; Nadelchen (aus A.); F. 131° ; sl. in Chlf., l. in Eg. u. Bzl.; swl. in Ä.; farblos l. in konz. H_2SO_4 — Methyläther, $C_{16}H_{16}O_3S_2$; dargestellt mit Dimethylsulfat; derbe Nadelchen (aus Bzl.); F. 178° ; ll. in Chlf., l. in Eg. u. A. — Das Mercaptan gibt mit Ferricyankalium *2-Disulfid-2'-äthoxydiphenylsulfon*, $C_{28}H_{26}O_6S_4$, derbe, wl. Krystalle (aus Eg.); F. 270° unter Zers.; l. in Bzl. und (1 g) in 200 cem sd. Eg.; wird durch Na_2S zum Mercaptan zurückreduziert. — *2-Sulfochlorid-2'-äthoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{13}O_3ClS_2$ (XIII.); aus der Sulfinsäure X. in Eg. mit Cl; Rhomben (aus Bzl.); F. 159° ; ll. in Chlf., l. in Eg., wl. in Ä. und Bzn. — *2-SulFOBromid-2'-äthoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{13}O_3BrS_2$; Rhomben, F. 177° ; schwerer l. als die Chlorverb. Mit überschüssigem Br entsteht ein kernsubstituirtes Bromid $C_{14}H_{12}O_3Br_2S_2$, Nadeln (aus Eisessig); F. 179° ; bildet ein *Perbromid*, $[C_{14}H_{12}O_3Br_2S_2]_2Br_2$, orangefarbene Nadeln (aus Eg.); verliert beim Erwärmen langsam das addirte Br. Wahrscheinlich haftet das Br am O des Äthoxyls. — *2-Sulfosäure-2'-äthoxydiphenylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_6S_2$ (XIV.); aus dem Äthoxydiphenylsulfon-sulfochlorid oder -bromid mit W. in der Siedehitze; Nadeln mit Krystalleisessig (aus Eg.); schm. trocken bei 178° ; ll. in W. und A., wl. in Bzl. und Ä. — Anilid, $C_8H_{10}O_6NS_2$; prismatische Krystalle (aus Eg.); F. 204° ; l. in h. NaOH. — *2-Sulfinsäure-2'-methoxydiphenylsulfon*, $C_{13}H_{12}O_5S_2$ (X.); aus Thianthren-disulfon u. methylalkoh. Kali; spießartige Krystalle; F. 161° unter Zers. — *2-Mercaptan-2'-methoxydiphenylsulfon*, $C_{13}H_{12}O_3S_2$ (XI.); lange, flache Prismen oder kurze, derbe Rhomben (aus A.); F. 157° ; schwerer l. als die Äthoxyverb. — Methyläther, $C_{14}H_{14}O_3S_2$; derbe Prismen (aus Bzl.); F. 197° . — *2-Sulfochlorid-2'-methoxydiphenylsulfon*, $C_{13}H_{11}O_3ClS_2$; derbe Prismen (aus Eg.); F. 210° ; schwerer l. in A. und Bzl. als die Äthoxyverb. — *2-Sulfosäure-2'-methoxydiphenylsulfon*, $C_{13}H_{12}O_6S_2$ (vgl. XIV.); derbe Nadeln (aus Eg.); schm. eisessigfrei bei 202° . — Anilid; rhombische Krystalle (aus Eg.); F. 193° . (LIEBIGS Ann. 381. 312—37. 1/6. [27/3.] Chem. Inst. Univ. Marburg.)

BLOCH.

K. Fries und W. Vogt, *Über Chloride und Bromide des Diphenylsulfids*. Diphenylsulfid bildet sowohl mit Cl, als auch mit Br wohlcharakterisierte Additionsverb. Das *Diphenylsulfidchlorid*, der erste bisher bekannt gewordene Vertreter der *Sulfidchloride*, wird erhalten, wenn man in eine Benzollsg. des Sulfids Cl einleitet. Es ist schwach gelb, außerordentlich reaktionsfähig, reagiert mit dem Wasserdampf der Luft rasch unter B. von HCl und Diphenylsulfoxyd. Bei Ausschluß von W. wandert das Cl vom Schwefel in den Kern; hierbei entstehen neben Chlordiphenylsulfid erhebliche Mengen des Dichlorsulfids u. der nichtsubstituirten Verb. Zum gleichen Gemisch gelangt man, wenn man Diphenylsulfoxyd in einer mit HCl gesättigten Lsg. in Eg. einige Tage stehen läßt; hierbei ist die Zwischenbildung von Diphenylsulfidichlorid anzunehmen. — Leitet man Cl im Überschuß in die benzolische Lsg. des Diphenylsulfids, so erscheinen an Stelle des sich wieder lösenden Diphenylsulfidichlorids derbe Krystalle des etwas beständigeren *4,4'-Dichlordiphenylsulfidichlorids*, $(C_6H_4Cl)_2S_2Cl_2$. Mit W. setzt sich auch dieses Chlorid leicht in HCl und Dichlordiphenylsulfoxyd um. Beim Erhitzen verliert es Cl, und es hinterbleibt Dichlordiphenylsulfid. — *Diphenylsulfidibromid*, $(C_6H_5)_2SBr_2$, das aus dem Sulfid und Br in Hexan entsteht, ist nicht so reaktionsfähig wie das Di-

chlorid. Das Gleichgewicht $(C_6H_5)_2SO + 2HBr \rightleftharpoons (C_6H_5)_2SBr_2 + H_2O$ liegt hier, umgekehrt wie beim Chlorid, günstig für das Bromid. — Das 4,4'-Dibromdiphenylsulfiddibromid, $(C_6H_4Br)_2SBr_2$, nimmt leicht noch 1 Mol. Br auf, es entsteht ein echtes Perbromid, $(C_6H_4Br)_2SBr(Br_2) \cdot Br$. Beide Bromide sind sehr unbeständig u. verlieren leicht wieder das gesamte addierte Halogen.

Abgesehen von der Möglichkeit des Überganges in Substitutionsprodd. besteht, entgegen der Annahme von FROMM und RAIZISS (LIEBIGS Ann. 374. 90; C. 1910. II. 879), zwischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen und aromatischen Sulfiden in bezug auf die Fähigkeit, Halogenadditionsverbb. zu bilden, und betreffs deren Beziehung zu Sulfoxyden kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradweiser Unterschied. Ob bei Bromiden die in Lsg. bestehenden Gleichgewichte:



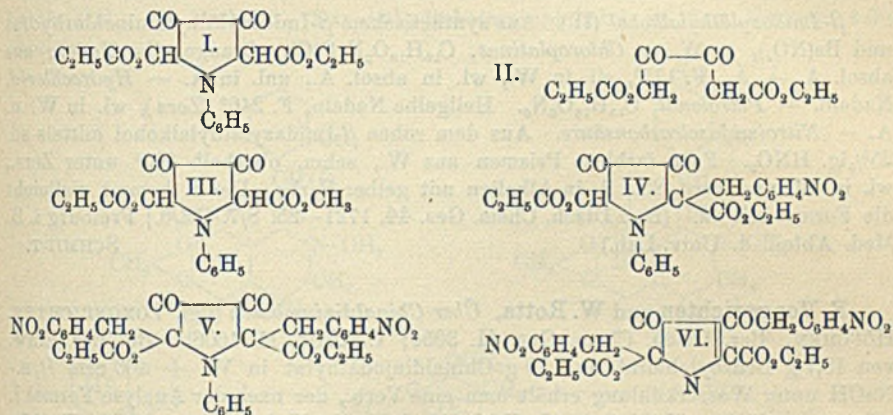
mehr zugunsten der linken oder der rechten Seite der Gleichungen gelegen sind, das hängt von R und R' ab. Bedeuten sie Alkyl, dann sind die Gleichgewichte nach links verschoben, sind sie Alphylyle, dann nach rechts. Bromide rein aliphatischer Sulfide sind den Salzen sehr schwacher Basen ähnlich, die Sulfoxyde Metalloxyden. Bromide rein aromatischer Sulfide ähneln mehr den Perhalogenverbindungen, die Sulfoxyde den Peroxyden. Abkömmlinge gemischter Sulfide nehmen eine Mittelstellung ein.

Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Diphenylsulfid-dichlorid*, $C_{12}H_{10}Cl_2S$; schwach gelbe, flache, prismatische Krystalle; macht aus KJ Jod frei. — *4,4'-Dichlordiphenylsulfiddichlorid*, $C_{12}H_8Cl_4S$; entsteht auch aus 4,4'-Dichlordiphenylsulfid in Bzl. u. Cl; derbe, prismatische Krystalle von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes; zers. sich bei etwa 95° unter B. von *Dichlordiphenylsulfid* (F. 98°; wl. in konz. H_2SO_4 farblos; die Lsg. wird beim Erwärmen schwach violett); ll. in Chlf., wl. in Bzl. und Bzn. — *4,4'-Dichlordiphenylsulfoxyd*, $C_{12}H_8OCl_2S$; aus 4,4'-Dichlordiphenylsulfiddichlorid mit W. und Chlf.; aus 4,4'-Dichlordiphenylsulfid und HNO_3 (1,4); derbe Krystalle (aus Bzn.); F. 143°; sl. in Chlf., l. in Bzl., Eg. u. A.; l. in starker HCl, in konz. H_2SO_4 unter Violettfärbung. — *Diphenylsulfid-dibromid*, $C_{12}H_{10}Br_2S$; aus Diphenylsulfid in Hexan mit Br in Hexan; orangefarbene Nadeln. — *4,4'-Dibromdiphenylsulfiddibromid*, $C_{12}H_8Br_4S$; dunkelrote blätterige Gebilde (aus Hexan); mit überschüssigem Br entsteht das *Tetrabromid*, $C_{12}H_8Br_6S$; bräunlichrote, bronzeglänzende, prismatische Krystalle; beide Bromide dissoziieren in Lsg. — *Dibromdiphenylsulfiddichlorid*, entsteht mit Cl in Benzollsg.; derbe, gelbe Krystalle; gibt mit W. *Dibromdiphenylsulfoxyd*, $C_{12}H_8OBr_2S$; entsteht auch aus Dibromdiphenylsulfid und HNO_3 (D. 1,4); glänzende, lanzettförmige Krystalle (aus A.); F. 152°; ll. in Chlf. und Bzl., l. in A. und Eg.; wird von konz. H_2SO_4 leicht und violett aufgenommen; merklich l. in konz. HCl; das mit HBr in Eg. entstehende 4,4'-Dibromdiphenylsulfid hat F. 117°. (LIEBIGS Ann. 381. 337—46. 1/6. [27/3.] Chem. Inst. Univ. Marburg.) BLOCH.

Treat B. Johnson und Robert Bengis, *Synthesen von Pyrrolverbindungen aus Iminosäuren. N-Phenyl- α,α' -dicarbäthoxy- β,β' -diketopyrrolidin*. Die Synthese von Pyrrolen aus Iminosäuren entspricht der von Furanderivaten aus Dglykolsäureester (vergl. JOHNSON, JOHNS, Amer. Chem. Journ. 31. 290; C. 1906. II. 1433) und von Thiophenen aus Thiodiglykolsäureester (HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 901; C. 1910. I. 1695). Aus N-Phenyliminodiessigsäureester u. Oxalsäureester hatte schon DE MOUILPIED (Journ. Chem. Soc. London 87. 435; C. 1905. I. 1639) durch Kondensation mit Na-Äthylat eine Verb. erhalten, die er aber nicht als Pyrrolderivat (I.) auffaßte, sondern für die er der B. gelber Salze wegen die Formel eines Chinonderivats diskutierte, die Frage aber

unentschieden ließ (die Pyrrollderivate sind stets in der Ketopyrrolidinform bezeichnet und geschrieben, sie zeigen jedoch vorwiegend Enolrkk. und besitzen wohl die Konstitution von Oxypyrrolen). Die DE MOUILPIEDSche Verb. bildet jedoch ein Dinatriumsalz, was mit seiner Formulierung unvereinbar ist, ferner ein Ba-Salz, das ebenso wie das Salz des ähnlich konstituierten Diäthylketipinsäureesters (II.) 1 Mol. W. besitzt.

DE MOUILPIED erhielt, je nachdem er zur Kondensation Äthyl- u. Methyl ester kombinierte und Na-Methylat oder -Äthylat anwandte, 6 verschiedene Verbb. Vff. konnten diesen Befund nicht bestätigen, sie erhielten nur den Äthylester (I.) oder den entsprechenden Methyl ester, je nachdem sie Na-Äthylat oder -Methylat zur Kondensation benutzten. Sie betrachten die übrigen Prodd. DE MOUILPIEDS im wesentlichen als Gemische der beiden Ester, vielleicht ist auch ein gemischter Ester (III.) darunter.



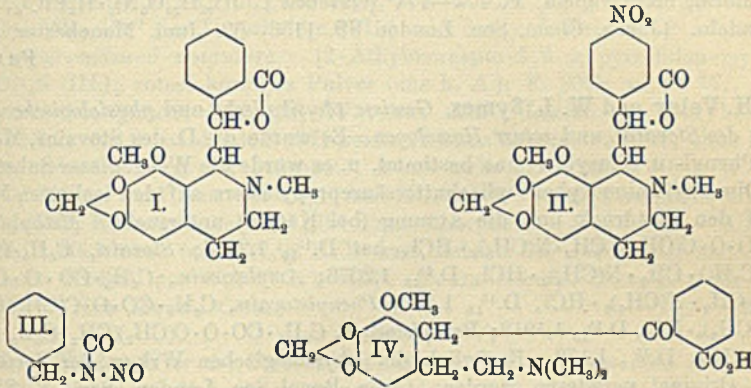
Experimenteller Teil. *N*-Phenyl- α,α' -dicarbäthoxy- β,β' -diketopyrrolidin, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ (I.), aus Anilindiessigsäureäthyl- oder -methyl ester und Oxalsäureäthyl- oder -methyl ester in Ggw. von Na-Äthylat. Nadelförmige Prismen (aus A. oder Eg.), F. 137—138°. Läßt sich durch HJ oder Aluminiumamalgam nicht reduzieren. Dinatriumsalz. Aus dem Keton und alkoh. NaOH, gelbes Pulver, unl. in kochendem A. Beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit dem Hydrochlorid einer aromatischen Base entsteht das Mononatriumsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NNa}$, farblos, unl. in A., wl. in W., zers. sich über 260°. Ba-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NBa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, unl. in W. und A. — Führt man die Kondensation statt mit Na-Äthylat mit Na-Methylat aus, so entsteht *N*-Phenyl- α,α' -dicarbomethoxy- β,β' -diketopyrrolidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, Prismen (aus A.), F. 188—189°. — *N*-Phenyl- α,α' -dicarbäthoxy- α -(*p*-nitrobenzyl)- β,β' -diketopyrrolidin, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ (IV.), aus dem Dinatriumsalz des Äthylesters und 1 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid, orangefarbenes Pulver (aus k. A.), F. 180—182° unter schwachem Aufschäumen, l. in verd. Alkali. — Daneben entsteht, beim Aufnehmen in A. unl. zurückbleibend Di-(*p*-nitrobenzyl)-*N*-phenyl- α,α' -dicarbäthoxy- β,β' -diketopyrrolidin, $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}_3$ (V. oder VI.), gelbe Prismen (aus Eg.), F. 132°, l. in kochendem A. u. in Eg., unl. in k. A. und W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 745—55. Mai. New Haven. Conn. Yale Univ. SHEFFIELD Lab.) PINNER.

A. Windaus und H. Opitz, *Synthese einiger Imidazolderivate*. (Vgl. WINDAUS, VOGT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3691; C. 1907. II. 1629.) *Hydrazid der Imidazylsäure*, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Beim Kochen einer absol.-alkoh. Lsg. von Imidazylsäure (PYMAN, S. 31) mit 50% Hydrazinhydratlsg. Nadeln aus

zunächst Bildung einer Carbinolbase statt, eine Öffnung des Pyridinringes tritt nicht ein, sondern die Carbinolbase spaltet als tertiärer Alkohol W. ab unter Alkylenbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1419—22. 17/6. [9/5.] Jena. Techn.-chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Edward Hope und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der Gruppe der Isochinolinalkaloide*. Teil I. *Anhydrokotarninphthalid*. Analog dem Gnoscopin (PERKIN JUN., ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 99. 775; C. 1911. I. 1861) entsteht Anhydrokotarninphthalid (I.) bei der Kondensation von Kotarnin mit Phthalid. Auch in diesem Falle wird die Kondensation durch einen negativen Substituenten sehr günstig beeinflusst; und da die Nitrogruppe aus dem Anhydrokotarnin-5-nitrophthalid (II.) glatt eliminiert wird, so dürfte es zweckmäßig sein, I. aus II. darzustellen. Ein dritter Weg zu I. besteht in der Kondensation von Nitrosophthalimidin (III.) mit Phthalid. Das Anhydrokotarninphthalid ist dem Narkotin sehr ähnlich.



Experimentelles. *Anhydrokotarnin-5-nitrophthalid*, $C_{20}H_{18}O_7N_2$ (II.), aus 20 g Kotarnin in 100 ccm A. u. 16 g 5-Nitrophthalid beim Kochen in 10 Min., gelbliche Prismen aus Chlf. + A., F. 176—177° (Zers.), zl. in Chlf., swl. in A., Ä.; wird beim Kochen mit Eg. in die Komponenten gespalten; verbindet sich nur sehr schwer mit CH_3J . Pikrat, gelbe Prismen aus Aceton + Methylalkohol, F. 159 bis 161°. — *Anhydrokotarnin-5-aminophthalid*, $C_{20}H_{20}O_6N_2$, aus Anhydrokotarnin-5-nitrophthalid bei der Reduktion mit Sn, $SnCl_2$ und konz. HCl bei 15—18°; man verd. mit W., fügt KOH hinzu und zieht mit Chlf. aus; farblose Prismen aus Chlf. + A., F. 220—221°, zers. sich oberhalb 190°; bildet in W. ll. Salze. — *Anhydrokotarnin-5-acetylamino-phthalid*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$, aus der Base beim Schütteln mit Acetanhydrid, Prismen mit CH_4O aus Methylalkohol, F. 247° (Zers.); es wurde auch F. 164° beobachtet. — *Anhydrokotarnin-5-jodphthalid*, $C_{20}H_{18}O_6NJ$, aus diazotiertem Anhydrokotarnin-5-aminophthalid beim Eingießen in wss. KJ, farblose, mkr., hexagonale Tafeln aus Methylalkohol, F. 173°, ll. in h. A., wl. in Methylalkohol, Ä. — *Anhydrokotarnin-5-hydrazinophthalid*, $C_{20}H_{21}O_5N_3$, aus Anhydrokotarnin-5-aminophthalid beim Diazotieren mit konz. HCl und $NaNO_2$, und darauffolgendem Reduzieren mit $SnCl_2$ und konz. HCl; das auskristallisierende Stannichlorid des Hydrazins wird in W. gel. und mit Na_2CO_3 zers.; farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 113—116° (Zers.), ll. in h. A. Benzalverb., gelbliche Prismen aus Essigester, F. 230—232°.

Anhydrokotarninphthalid, $C_{20}H_{19}O_6N$ (I.), aus 20 g Phthalid in 100 ccm Methylalkohol und 15 g Kotarnin bei 3-stünd. Kochen; aus 23 g Kotarnin in 100 ccm A.

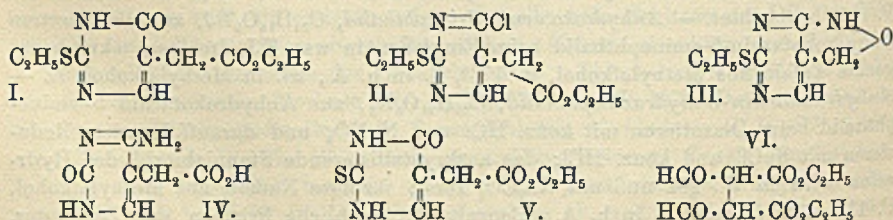
und 16 g Nitrosophthalimidin bei 0°, zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. und kurzem Kochen; aus 4 g Anhydrokotarnin-5-hydrazinophthalid in verd. Essigsäure und 20 ccm gesättigtem wss. CuSO_4 bei 50°; die über das Hydrochlorid isolierte Base bildet hexagonale Prismen aus Methylalkohol, F. 201—202°; es scheint noch eine niedriger schm. stereoisomere Form zu existieren. Hydrochlorid, hexagonale, wasserhaltige Tafeln aus W., F. 231—232°, nachdem es bei 120° W. verloren hat. Pikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_4$, gelbe Prismen aus Aceton, F. 202—203°. — Bei der Darst. der Base aus Nitrosophthalimidin findet man in der Mutterlauge eine Base, vielleicht vom Typus des Nornarceins, die ein isomeres Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_4$, Würfel aus Aceton, F. 240—241°, liefert. — Durch HNO_3 wird Anhydrokotarninphthalid zu Phthalaldehyd u. Kotarnin oxydiert. — *Dedimethoxynarcein*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ (IV.), entsteht, wenn man Anhydrokotarninphthalid in das Jodmethylat, Prismen aus Methylalkohol, F. 207° (Zers.), verwandelt, hieraus mittels AgCl das Chlorid herstellt und die hieraus freigemachte Base mit W. kocht; farblose Blättchen aus W., F. 189—190°; l. in Alkalicarbonat, woraus es durch CO_2 wieder gefällt wird. Hydrochlorid, mkr. Nadeln, F. 172—174° (Gasentw.). $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbliche Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1153—69. Juni. Manchester. Univ.)

FRANZ.

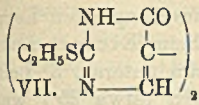
V. H. Veley und W. L. Symes, *Gewisse physikalische und physiologische Eigenschaften des Stovains und seiner Homologen*. Es wurde die D. des Stovains, Methyl-, Amyl-, Phenyl- u. Benzylstovains bestimmt, u. es wurde die Wrkg. dieser Substanzen u. des Dimethylaminoxybenzoylisobuttersäurepropylesters auf den isolierten Muskel und auf den Blutdruck und die Atmung (bei Katzen) untersucht. *Methylstovain*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, hat $D._{15}^{15}$ 1,2136; *Stovain*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, $D._{15}^{15}$ 1,2076; *Amylstovain*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, $D._{15}^{15}$ 1,106; *Phenylstovain*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, $D._{15}^{15}$ 1,1912; *Benzylstovain*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$, $D._{15}^{15}$ 1,178. Bezüglich der physiologischen Wrkgg. der Salze muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 413 bis 420. 8/5. [9/2.*] London. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Synthese von Cytosin-5-essigsäure*. 51. Mitteilung. (50. vgl. JOHNSON, HILL, Amer. Chem. Journ. 45. 356; C. 1911. I. 1859.) Experimentell bearbeitet von Harley T. Peck und Joseph A. Ambler. In den 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester (I.) läßt sich leicht Cl statt Hydroxyl einführen (II.). Diese Cl-Verb. liefert aber mit NH_3 nicht das entsprechende Aminopyrimidin, sondern es erfolgt eine innere Kondensation, welche unter Austritt von 1 Mol. A. zum γ -Lactam der 2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-essigsäure (III.) führt. Diese Verbindung läßt sich leicht



hydrolysieren zur Cytosin-5-essigsäure (IV.). — Thioharnstoff und Formylbernsteinsäureester kondensieren sich leicht zum 2-Thio-6-oxypyrimidin-5-essigeste (V.). —



Bernsteinsäureester scheint sich auch mit 2 Mol. Ameisensäureester kondensieren zu lassen zu einem Diformylbernsteinsäureester (VI.); denn das Kondensationsprod. dieser Verb. mit Pseudoäthylthioharnstoff bildet ein Gemisch des Esters I. mit einer schwer l. Substanz von der Zus. des

Dipyrimidins (VII.). — Am Schluß gibt der Vf. eine Liste der ersten 50 Veröffentlichungen über *Pyrimidine* aus dem unten angegebenen Laboratorium.

Experimenteller Teil. *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigsäureäthylester* (I.); aus Na-Formylbernsteinsäurediäthylester und Pseudothioharnstoff in wss. Lsg.; bei einer solchen Darstellungsweise bildete sich als Nebenprod. das *2-Diäthylmercapto-6,2-dioxy-5,5-dipyrimidin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$ (VII.); krystallinisches Pulver; unl. in h. A. u. W., wl. in Eg. — *2-Thio-6-oxypyrimidin-5-essigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$; prismatische Krystalle (aus h. W.); F. 260° unter Zers. — Äthylester, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (V.); prismatische Krystalle (aus h. W.); F. 178—180°. — *2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin-5-essigsäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$ (II.); aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-5-essigester und OPCl_3 ; Öl; Kp.₁₆ 203—203,5°; Kp.₃₁ 220°; gibt mit alkoh. NH_3 bei 120—130° das Dipyrimidin (VII.) und das γ -Lactam der *2-Äthylmercapto-6-aminopyrimidin-5-essigsäure* [2-Äthylmercapto-5,6-(α -pyrrolidon-)pyrimidin], $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$ (III.); rotes, körniges Pulver (aus h. A.); F. 208°; wl. in W., l. in SS. — *Cytosin-5-essigsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ (IV.); aus dem γ -Lactam III. mit konz. HCl; das HCl-Salz der S. wird mit NaOH zers.; farblose Krystalle aus W. ohne Krystallwasser; schwärzt sich bei 240—250°, schm. nicht unter 290°; 100 g W. von 25° lösen 0,3373 g; wird aus der Lsg. des HCl-Salzes durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt; Kaliumwismutjodid gibt einen amorphem, in HCl l. Nd. — $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Nadelchen (aus 20%ig. HCl); zers. sich bei 135—140° unter Aufschäumen. — Pikrat; Nadeln (aus W.); F. 217—218°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 758—66. Mai. [21/3.] New Haven. Conn.)

BLOCH.

Karl Micko, *Über die Gerinnungspunkte des Eier-, Serum- und Milchalbumins, sowie des Serumglobulins in ammoniumsulfathaltigen Lösungen*. In Fortführung seiner früheren Unters. (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 20. 537; C. 1911. I. 39) hat Vf. geprüft, ob die untersuchten Eiweißkörper nach dem Aus-salzen aus ihren ursprünglichen Lsgg. ihre Gerinnungspunkte geändert haben, und, wenn dies der Fall, in welchem Maße diese Änderung stattgefunden hat. Da es ferner bei manchen Eiweißstoffen von Wichtigkeit ist, den Gehalt der Lsg. an Eiweiß zu kennen, wurde dieser bei den untersuchten Eiweißstoffen bestimmt, während früher (l. c.) von Stammlsgg. ausgegangen wurde, deren Gehalt an Eiweiß nicht genau bestimmt war. Die *Best. der Eiweißstoffe* geschah derart, daß die klare, bei Albuminen zur Hälfte, bei Globulin zum Viertel mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigte Lsg. mit Essigsäure angesäuert, 2 Minuten gekocht und mit sd. h. W. verd. wurde. Nach 1 Stde. wurde abfiltriert und der Nd. so lange mit h. W. gewaschen, bis im Filtrate keine H_2SO_4 mehr nachweisbar war. Dann wurde der Nd. getrocknet und sein Gehalt an N nach KJELDAHL bestimmt.

Die Ergebnisse der Unters. sind zusammengefaßt: Die Bestimmung der Gerinnungspunkte der Eiweißstoffe in 2 Lsgg. verschiedenen Grades der Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und wechselnder Konzentration der Eiweißstoffe gestattet, die verschiedenen Eiweißstoffe nicht nur voneinander zu unterscheiden, sondern auch sie zu identifizieren. Um auch Serumglobulin, das aus zur Hälfte mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigten Lsgg. ausgesalzen und nach seiner Reinigung von Serumalbumin wieder gel. wurde, mit Serumalbumin vergleichen zu können, müssen viertel- und achtelgesättigte Lsgg. und ausgesalzene Serumalbumin verwendet werden, da die Gerinnungspunkte des ursprünglichen Serumglobulins unbekannt

sind. Nach dem Aussalzen der Eiweißstoffe aus ihren ursprünglichen Lsgg. zeigte sich eine Erniedrigung der Gerinnungspunkte, die beim Eialbumin gering (bis um 3°), größer beim Serumalbumin (etwa 10° beim unteren, 3° beim oberen Gerinnungspunkte), am höchsten beim Milchalbumin (etwa 25°) war. Bei letzterem wurden die Gerinnungspunkte auch in Lsgg. von $MgSO_4$ bestimmt; auf 50%ig. Sättigung mit Salz und etwa gleiche Eiweißkonzentration bezogen, liegen die Gerinnungspunkte der $MgSO_4$ -haltigen Lsgg. bedeutend höher (etwa 45°) als die der $(NH_4)_2SO_4$ -haltigen Lsgg.

Das Aussalzen wurde mit dem Serumalbumin und Serumglobulin zweimal vorgenommen, wobei eine weitere nennenswerte Verschiebung der Gerinnungspunkte nicht stattfand; diese Eiweißstoffe scheinen somit nach dem ersten Aussalzen in eine beständigere Form, als sie in der ursprünglichen Lsg. besteht, übergegangen zu sein. Das beschriebene Verf. ist sehr geeignet, die gerinnbaren Eiweißkörper auf dem Wege ihrer Umwandlung zu verfolgen; ihre stärkere oder schwächere Beständigkeit kann gleichfalls zu ihrer Charakterisierung herangezogen werden. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original, insbesondere die Tabellen und die graphische Darst. verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg. u. Genußmittel 21. 646—54. 1/6. [17/3.] Graz. Staatl. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

F. W. Tiebackx, *Gummi und Gelatine*. Beschreibung der Eigenschaften des bei Ausflockung einer Gelatine-Gummilsg. resultierenden Koagulums (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 8. 198. 238; C. 1911. I. 742. 1864) einerseits, u. des durch Auflösen von Gummi und Gelatine und Eintrocknenlassen dieser Lsg. zu gewinnenden künstlichen Gels andererseits. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 691 bis 693. 24/6.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Otto Streicher, *Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur*. Der Vf. schildert das Auftreten von Kohlenstoff in freiem Zustand in der Natur, seine Verbb., sowie hauptsächlich den Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur, dem Pflanzen- und Tierreich. (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 82. 253—61. März.) BLOCH.

L. Maquenne, *Bemerkungen zu einer kürzlich erschienenen Mitteilung von L. Cailletet*: „Über den Ursprung des von den Pflanzen assimilierten Kohlenstoffs.“ Nach CAILLETET (S. 36) ist *Aspidistra*, wenigstens unter gewissen Bedingungen, nicht imstande, die CO_2 der Luft zu zers. Vf. weist im Anschluß an diese Mitteilung darauf hin, daß ohne Zweifel für jede Pflanzenart eine Helligkeitsgrenze existiert, bei welcher die *Chlorophyllassimilation* gerade durch die entgegengesetzt wirkende Atmung aufgehoben wird, daß aber bei den ombrophilen Pflanzen, zu denen auch die *Aspidistra* gehört, und bei denen die Atmung wenig lebhaft ist, diese Grenze tief genug herabgehen kann, um eine ausschließliche Ernährung durch die CO_2 der Luft sicher herbeizuführen. In der Tat hat Vf. bei der *Aspidistra* kürzlich bei anscheinend größerer Helligkeit, als bei den Verss. von CAILLETET geherrscht haben wird, eine Chlorophyllassimilation beobachtet, die derjenigen anderer Pflanzen nichts nachgab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1818—19. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

Alexandre Hébert, *Über die Zusammensetzung verschiedener ölhaltiger Samen von Französisch Ostafrika*. Die betreffenden Samen wurden von AUG. CHEVALIER hauptsächlich in den Wäldern der Elfenbeinküste gesammelt. 1. *Dumoria Heckeli* (Pierre) A. Chev. Das Fett der Samen heißt *Dumoributter*. 2. *Chrysophyllum*

Africanum. 3. Chrysophyllum d'Adzopé. 4. Omphalocarpum anocentrum Pierre. Diese 4 Pflanzen gehören zu den Sapotaceen. 5. Capara microcarpa, Familie der Meliaceen. Das Fett heißt Kobibutter. 6. Balanites Tieghemi, Familie der Simarubaceen. 7. Ricinodendron Africanum, Familie der Euphorbiaceen. 8. Hevea Brasiliensis, Familie der Euphorbiaceen (von einer Pflanzung). 9. Saccoglottis Gabonensis Baill., Familie der Humiriaceen. 10. Raphia Hookeri (Pericarp). 11. Raphia Hookeri (Kerne). 12. Pentadesma Butyracea. Das Fett heißt Tamabutter. Die beiden letzteren Pflanzen gehören zu den Lepidocaryineen.

Ölgehalt der		Konstanten der Fette									
Kerne	ganzen Samen	D. ¹⁵	F.	SZ.	VZ.	REICHERT-Zahl	HEINER-Zahl	Jodzahl	F. der Fettsäuren	Ungesättigte SS.	Gesättigte SS.
1. 40	14	0,956	34°	5,6	188,0	0,8	96,8	56,4	60°	33	67
2. 2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. 10	2,5	0,907	+4°	—	184,4	—	92,0	88,0	35°	—	—
4. 7,2	2,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. 50	35	0,895	16°	8,4	188,0	3,3	92,0	58,0	28°	55	45
6. 10	2	0,908	¹⁾	9,4	—	6,0	92,5	121,0	35°	63	37
7. 35	8,7	0,937	20°	16,8	185,0	1,5	93,0	87,6	43°	70	30
8. 38	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9. 54	—	0,900	²⁾	—	188,0	5,5	—	85,8	—	—	—
10. 3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11. 1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12. —	—	0,899	32°	16,0	193,0	0,3	95,2	68,5	60°	10	90

¹⁾ bis -3° fl. — ²⁾ E. -2° .

	Zusammensetzung der Ölkuchen von					
	1.	3.	7.	8.	5.	6.
Gesamt Mineralstoffe	4,68	4,00	12,15	5,50	7,50	6,12
In W. l. Mineralstoffe	4,62	3,93	5,60	4,10	5,70	5,40
Gesamt N-Substanz	12,18	32,37	35,00	34,56	21,87	21,18
In W. l. N-Substanz	6,34	24,75	1,00	10,06	2,12	7,22
Reduzierende Substanzen	3,52	Spur	1,50	4,86	1,50	Spur
Nicht reduzierende Substanzen	14,10	Spur	3,75	5,32	0,60	Spur
Gummi, Tannin, Pflanzensäuren	30,75	10,71	0,95	13,41	12,58	9,48
Cellulose	14,50	7,50	11,00	8,66	34,30	4,27
Hydrolysierbarer Gummi, Xylan etc.	18,53	25,00	31,15	12,77	14,40	14,50
Andere Bestandteile, Vasculose	1,74	20,42	4,50	1,76	7,25	44,45
Harz	—	—	—	13,16	—	—

Die festen Fettsäuren von 1. dürften in der Hauptsache aus Carnuba-, Cerotin-, Stearin- und Palmitinsäure, diejenigen von 5. aus Palmitin-, Stearin- u. Myristinsäure, diejenigen von 12. aus Stearin- und Palmitinsäure bestehen. Der Hauptbestandteil der ungesättigten SS. ist Ölsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 662—72. 5/7.) DÜSTERBEHN.

G. André, Über die Diffusion der Salze durch gewisse pflanzliche Organe. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 965; C. 1911. I. 1700.) Vf. hat Kartoffeln, XV. 2.

welche im normalen Zustande pro 722,2 g 559,43 g W. und 0,7276 g NaCl enthielten, 6 Monate lang mit destilliertem W. behandelt, wobei er das W. von Zeit zu Zeit erneuerte, andererseits Kartoffeln gleicher Zus. zuerst einen Monat lang in eine Lsg. von 34,972 g NaCl in 1100 ccm W. gelegt und dann wie oben gewässert. Hierbei stellte er fest, daß die Kartoffeln an das destillierte W. im ersten Monat etwa 40, bzw. 52% ihres NaCl-Gehaltes abgeben, daß diese NaCl-Ausscheidung sich in der Folge bedeutend verlangsamt, bei genügend langer Wässerung aber eine vollständige wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1857—60. [26/6.*])

DÜSTERBEHN.

Édouard Heckel, *Über die Einwirkung der Kälte, des Chloroforms und Äthers auf Eupatorium triplinerve Vahl (Ayapana)*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 829; C. 1910. I. 113.) Die obige Pflanze, Eupatorium triplinerve DC., ist in frischem Zustande völlig geruchlos, entwickelt aber im trockenen Zustande einen angenehmen Melilotusgeruch. Wie beim Melilotus officinalis (l. c.) wird dieser Geruch in sehr kurzer Zeit (in 5—6 Minuten) hervorgerufen, wenn man die frische Pflanze der Einw. von reinem Äthylchlorid aussetzt. Die gleiche Wrkg. äußern, wenn auch weniger rasch, Chlf. und Ä., während beim Trocknen der Pflanze der erwähnte Geruch erst in 5—8 Stdn. aufzutreten beginnt. Der *Riechstoff* ist also auch beim Eupatorium nicht vorgebildet, sondern entsteht erst nach einer durch Trocknen, Kälte und Anästhesierungsmittel hervorgerufenen Plasmolyse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1825—27. [26/6.*])

DÜSTERBEHN.

G. Gryns, *Die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen unter physiologischen Bedingungen, besonders für Alkali- und Erdalkalimetalle*. Vf. bleibt gegenüber HAMBURGER u. BUBANOVIĆ (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1114; C. 1911. I. 1221) auf seinem früheren Standpunkt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 56—57. 8/6. [27/5.*])

HENLE.

A. G. Mc Kendrick, *Die chemische Dynamik von Serumreaktionen*. Verss. über die Einw. von menschlichem Blutserum auf ausgewaschene Pferdleukocyten haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Amboceptor und Komplement sind in ihrer Wrkg. auf die Zelle einander entgegengesetzt, doch so, daß ersterer sich gegen letzteres wie ein Katalysator verhält. — 2. Die Komplement wrkg. ist eine lytische; die Amboceptor wrkg. ist primär eine polymerisierende oder agglutinative, und sekundär eine katalytische gegenüber dem Komplement. — 3. Die Beziehung der Substanzen wird durch das Massenwirkungsgesetz in der Form:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{y}{c} \left(\frac{x}{cz} - z \right) - \left(\frac{y}{c} - z \right)^2$$

wiedergegeben. — 4. Wenn die Substanz, auf welche die Einw. erfolgt, in hinreichender Menge zugegen ist, so umfaßt die Gleichung alle Serumrkk., nämlich Hämolyse, Bakteriolyse, Opsonin- u. Stimulinrkk., Agglutination, Präcipitation und Toxinwrkg. — 5. *Toxine* sind Verbb. u. bestehen aus Amboceptor u. Komplement. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 493—512. 31/5. [30/3.*] Coonoor, Südindien.)

HENLE.

Camillo Gibelli, *Über den Wert des Serums anämisch gemachter Tiere bei der Regeneration des Blutes*. Serum, welches Tieren 24 Stdn. nach reichlicher Blutentziehung entnommen wurde, oder solchen, welche längerem Hungern unterzogen worden waren oder mit Phenylhydrazin anämisch gemacht wurden, besitzt die Eigenschaft, die Zahl der roten Blutkörperchen zu vermehren, wenn es gesunden Tieren eingespritzt wird. Diese Eigenschaft wird jedoch vermißt, wenn das erwähnte Serum Tieren eingespritzt wird, die selber eine experimentelle Anämie besitzen.

Das Serum anämischer Tiere erwirbt demnach nur dann eine hämatopoetische Tätigkeit, wenn es sich mit normalem Serum inter vitam verbindet. Einen Beweis hierfür liefert die Tatsache, daß das Serum gesunder, vorher mit aktivem Serum injizierter Tiere, sowohl bei gesunden als anämischen Tieren hämatopoetisch wirkt. Dieses Verhalten läßt sich durch die Annahme einer *Hämopoietin* (vgl. CARNOT u. DEFLENDRE, C. r. d. l'Acad. des sciences vom 27/8. 1906) genannten Substanz erklären. Diese befindet sich normalerweise im Zustand der Sättigung und ergänzt den physiologischen Verbrauch der Blutkörperchen. Bei reichlichem Blutverlust oder bei Blutzerstörung vermehrt der Organismus die B. der Hämopoietine. Diese tritt in kleiner Menge in das anämische Serum über. Infolge seines Hämopoietingehaltes erregt das anämische Serum beim gesunden Tier, wo die Rezeptoren bereits gesättigt sind, die Tätigkeit der hämatopoetischen Organe in abnormer Weise. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 284—302. 26/6. Genua. Inst. f. pathol. Chirurgie.) GUGGENHEIM.

F. Breinl, *Beitrag zur Kenntnis der Serumweißkörper*. Es wurde bewiesen, daß die von CERVELLO (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 357; C. 1910. II. 1934) unter dem Einfluß von Antipyrin beobachtete Vermehrung des *Serumglobulins* regelmäßig erfolgt, u. daß damit eine Abnahme des Albumingehaltes verbunden ist. Auch extra corpus konnte bei 30—40° unter dem Einfluß von Antipyrin eine Zunahme der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fällung erzielt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 309—14. 26/6. Prag. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. M. Scott, *Die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Blutserum*. Der Vf. ließ das ultraviolette Licht einer Quarzquecksilberlampe auf *Sera* einwirken, die sich in einem Abstand von 15 cm von der Lichtquelle in einem mit W. gekühlten Quarzrohr befanden. Nach etwa 5 Stdn. verliert derartig behandeltes Serum seine Eigenschaft, einen Nd. mit dem entsprechenden Antiserum zu geben. Während das Serum vor der Behandlung noch bei 500-facher Verdünnung einen kräftigen Nd. erzeugt, wird in der Verdünnung 1:5 höchstens eine ganz schwache Trübung hervorgerufen. Kaninchenserum, das einen starken hämolytischen Immunkörper für Ochsenblut enthält, wird nach 4-stdg. Exponierung seiner hämolytischen Wirksamkeit vollständig beraubt. Die anaphylaktische Toxicität des Serums ist anscheinend die der ultravioletten Bestrahlung am meisten Widerstand leistende Eigenschaft. Selbst nach 6-stdg. Exponierung ist eine geringe Menge des Serums imstande, den typischen nur wenig verzögerten Tod eines mit Präcipitins serum empfindlich gemachten Meerschweinchens zu bewirken. Es scheint, daß die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keine Anwendung zur Eliminierung der schädlichen Wrkgg. therapeutischer Sera finden kann. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 124—25. 18/5. [20/2.*] Trinity Hall.) BUGGE.

H. E. Roaf, *Kohlensäureabgabe während der durch Enthirnung bewirkten Muskelstarre*. Es wurde die Menge der von enthirnten Katzen abgegebenen CO_2 gemessen und verglichen mit der Menge, die von denselben Tieren abgegeben wurde, nachdem sie geköpft u. ihnen intravenös Curare injiziert worden war. Die Enthauptung bewirkte eine ausgesprochene Abnahme der CO_2 -Abgabe; die Abnahme beruhte weder auf Sinken des Blutdrucks, noch auf Aufhebung des Tonus, denn Aufhebung der Starre durch Curare erniedrigte die CO_2 -Abgabe nicht. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 433—34. 8/5. [2/3.*] Liverpool.) HENLE.

Emil Starkenstein, *Über die Beeinflussung des Purinstoffwechsels durch Phenylcinchoninsäure (Atophan)*. NICOLAIER und DOHRN hatte (Dtsch. Arch. f. klin.

Med. 93. 331) beim Menschen unter dem Einfluß von Atophan = 2-Phenylethanolin-4-carbonsäure eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung von 78,3—331,1% beobachtet. Nach Aussetzen des Atophans sank der Harnsäurewert unter die Norm und stieg erst allmählich wieder zu den normalen Werten an. Für diese auffallende Harnsäurevermehrung sollte durch Verss. an Tieren und Mensch eine Erklärung gefunden werden. Die an den Tieren gemachten Feststellungen lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragen. Beim Kaninchen und beim Hund ließ sich zwar durch Atophanverfütterung auch eine deutliche Vermehrung der Harnsäure hervorrufen. Als ihre Ursache wurde auf Grund der auffallend verminderten Allantoinwerte eine Hemmung der Oxydation der Harnsäure zu Allantoin erkannt. Diese Tatsache läßt sich aber nicht zur Erklärung der Harnsäurevermehrung beim Menschen herbeiziehen. Denn hier bildet die Harnsäure die Endstufe des oxydativen Purinstoffwechsels (vgl. WIECHOWSKI, Biochem. Ztschr. 25. 431; C. 1910. II. 401), Allantoin wird normalerweise nur in sehr geringer Menge gebildet, und eine Herabsetzung der Allantoinausscheidung könnte keine so erhebliche Harnsäurezunahme ergeben.

Beim Huhn zeigte sich als Folge der Atophanverabreichung eine Verminderung der Harnsäureausscheidung. Diese beruht auf einer Hemmung der Harnsäuresynthese aus Harnstoff, welche als Hauptquelle für die B. der Harnsäure im Vogelorganismus in Betracht kommt. Die Hemmung erhellt aus dem mit den verminderten Harnsäurewerten parallel gehenden erhöhten Harnstoffwerten. Die Verss. am Menschen selber sprachen einerseits nicht für eine Hemmung des oxydativen Abbaus, der nach FRANK und SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 243; C. 1910. I. 370) event. anzunehmen wäre; denn der Harnstoff erfährt trotz bedeutender Harnsäurezunahme keine Verminderung. Eine Förderung der Harnsäuresynthese ist auch nicht wahrscheinlich, da Verabreichung von Milchsäure, die als Komponente in Betracht käme, keinen fördernden Einfluß auf die durch Atophan bewirkte Harnsäurezunahme besitzt. Am wahrscheinlichsten scheint die Annahme eingreifender Veränderungen des Purinstoffwechsels unter dem toxischen Einfluß des Atophans. Diese beruhen nicht so sehr auf einem vermehrten Nucleinzerfall — denn dann müßte die Phosphorsäure vermehrt sein — als auf dem Umstand, daß unter dem Einfluß des Atophans die zum Zerfall prädestinierten Nucleoproteide rascher zerfallen u. auf diese Weise zuerst eine vermehrte B. der endogenen Harnsäure veranlassen, die am folgenden Tag durch ein Herabsinken unter die Norm wieder ausgeglichen wird. Vf. hält es für möglich, aber nicht erwiesen, daß eine solche Wrkg. des Atophans beim Gichtiker die Retention endogener Harnsäure in den Gelenken und Knorpeln unmöglich machen könnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 177—96. 26/6. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

Theodor Frankl, *Über die Darmwirkung des Schwefels*. Die Abführwrkg. des Schwefels ist nach Verss. mit schwefelsäure- u. schwefligsäurefreiem Sulfur praecipitatum in der Weise zu erklären, daß in der Darmschleimhaut der Schwefel teilweise zu schwefliger S. oxydiert wird, die in diesen Mengen reizend auf die Darmschleimhaut einzuwirken imstande ist, indem sie Hyperämie, sowie erhöhte Peristaltik hervorruft. Eine Umwandlung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, wie dies allgemein angenommen wird, konnte bei den Verss. des Vf. nicht einmal als Nebenrk. wahrgenommen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 303—8. 26/6. Pharmakolog. Inst. von J. POHL d. Deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

A. Desgrez, *Über die Giftigkeit von zwei neuen Nitrilen und die antitoxische Wirkung des Natriumthiosulfats gegenüber dem einen Nitril*. Es wurden geprüft

die von MOUREU u. BONGRAND entdeckten *Nitrile der Propiolsäure (Cyanacetylen)*, $\text{HC}:\text{C}:\text{CN}$, sowie das *Kohlenstoffsubnitrid (Dicyanacetylen)*, $\text{NC}:\text{C}:\text{C}:\text{CN}$, beim Kaninchen (intravenös), sowie beim Meerschweinchen (subcutan), und zwar in Konzentrationen von 1,80—2 $\frac{0}{100}$. Die Vergiftungserscheinungen sind in beiden Fällen die gleichen: Zuerst Beschleunigung der Atmung, dann Verlangsamung, hierbei Depression und Lähmung, hierauf fortschreitende Paralyse, endlich Aufhören der Atmung und Verschwinden der Reflexbewegungen. Die tödliche Dosis beträgt pro kg beim Kaninchen (intravenös) 0,0019 g Blausäure, 0,0147 g Cyanacetylen, 0,0730 g Kohlenstoffsubnitrid, beim Meerschweinchen (subcutan) 0,0032 g, 0,0482 g und 0,1950 g. — Die Einschlebung der Acetylengruppe zwischen H und CN der Blausäure oder zwischen die 2 CN des Dicyans verringert also die Giftigkeit beträchtlich, und zwar im gleichen Verhältnis bei jedem der Nitrile, da Kohlenstoffsubnitrid ungefähr viermal weniger giftig ist als Cyanacetylen. Gegenüber anderen Nitrilen ist die Giftigkeit noch erhöht. Die tödliche Dosis von Acetonitril gegenüber dem Kaninchen (intravenös) beträgt z. B. 2,65 g pro kg.

Während *Natriumthiosulfat* eine schützende Wrkg. gegenüber dem Kohlenstoffsubnitrid ausübt — die tödliche Dosis beträgt dann mehr als das 1 $\frac{1}{2}$ -fache —, ist es gegenüber dem Cyanacetylen nicht wirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1707—9. [12/6.*])
BLOCH.

W. L. Symes und V. H. Veley, *Die Einwirkung einiger Lokalanästhetica auf den Nerven*. Vergleichende Verss. über die Leitfähigkeit des Froschnerven unter der Einw. von *Stovain*, *Methyl-*, *Amyl-*, *Phenyl-* und *Benzylstovain* und von *Dimethylaminooxybenzoylisobuttersäurepropylester* haben ergeben, daß diese Substanzen kräftige, dem Cocain an Wirksamkeit noch überlegene Lokalanästhetica sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 421—32. 8/5. [9/2.*] London. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

Karl Gundermann, *Über die pharmakologische Wirkung einiger halogensubstituierter Imidazole*. Die Unterss. erstreckten sich auf β -*Monojod- α -methylimidazol*, α,β -*Dijod- μ -methylimidazol*, α,β,μ -*Trijodimidazol*, *N- α,β,μ -Tetrajodimidazol*, *Tetrajodhistidinanhydrid* und α,β,μ -*Tribromimidazol* (vgl. PAULY und GUNDERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4011; 43. 2243; C. 1909. I. 300; 1910. II. 742) und bestanden im wesentlichen in Feststellung der letalen Dosis, bezw. der Giftigkeit bei gleichzeitiger Kontrolle der Pulszahl und der Atemfrequenz. Die Substanzen wurden oral oder subcutan gegeben. 0,2 g α,β,μ -Tribromimidazol per os töteten einen 6 $\frac{1}{2}$ kg schweren Hund in 2 Std., β -*Monojod- α -methylimidazol* tötet in Dosen von 0,3 g per os, α,β -*Dijod- μ -methylimidazol* in Dosen von 0,4 g, α,β,μ -*Trijodimidazol* in Dosen von 0,6 g. Von letzterem werden Dosen von 0,5 g täglich mehrere Tage anscheinend ohne Schädigung vertragen. Beim *N- α,β,μ -Tetrajodimidazol* war keine, beim *Tetrajodhistidinanhydrid* eine zweifelhafte Wrkg. festzustellen, was wahrscheinlich auf ungünstige Resorptionsverhältnisse zurückzuführen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 259—83. 26/6. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

A. A. J. Van Egmond, *Über die Wirkung des Morphins auf das Herz, zugleich ein Beitrag zur Frage der Morphingewöhnung*. Die vielfach sich widersprechenden Angaben der Literatur über die *Herzwirkung des Morphins* veranlaßten erneute Unterss., deren Resultate vom Vf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden. Schon sehr kleine Mengen *Morphin* (von 0,04 mg pro kg an) rufen bei Hunden eine deutliche Pulsverlangsamung hervor, welche mit steigender Dosis sehr hochgradig werden kann. Eine anfänglich vorübergehende Pulsbeschleunigung ist eine Teilerscheinung der Nausea und keine direkte Morphindrkg. Die Pulsverlang-

samung beruht bei Hunden ausschließlich auf direkter Erregung des Vaguszentrums, welche von der Atmungswrkg. des Morphins unabhängig ist. Eine Erregung der peripheren Vagusendigungen spielt dagegen keine Rolle. Wenn die Pulsverlangsamung hochgradig wird, so kommt es zu starker Blutdrucksenkung. Außerdem treten Pulsunregelmäßigkeiten auf, welche durch Vagotomie oder Atropin vollständig beseitigt werden können.

Bei der Gewöhnung des Hundes an selbst sehr große Dosen Morphin behält das Vaguszentrum seine Morphinempfindlichkeit fast unverändert bei, so daß bei einem Hunde, der auf 0,23 g pro kg keine Narkose und kein Brechen mehr bekommt, sich durch 1 mg Morphin pro kg noch deutliche Pulsverlangsamung hervorrufen läßt. Das empfindliche Vaguszentrum ist demnach ein Indicator, daß auch bei dem morphingewöhnten Tier noch wirksame Mengen dieses Giftes im Organismus kreisen, und daß daher die Morphingewöhnung nicht ausschließlich auf der von FAUST (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 40. 207) nachgewiesenen gesteigerten Zerstörung im Körper des gewöhnten Tieres beruhen kann. — Bei Katzen tritt nach minimalen, sowie nach größeren Morphindosen manchmal Pulsverlangsamung, manchmal Pulsbeschleunigung ein. Die Beschleunigung beruht nicht auf Acceleranswrkg., die Frequenzänderungen beruhen auf einer Beeinflussung des Vaguszentrums. Am isolierten Herzen läßt sich eine Verstärkung der Kontraktionen nachweisen. — Beim Kaninchen ließ sich keine sichere Herzwrgk. des Morphins feststellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 197—213. 26/6. Utrecht. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Lichtwitz, *Über den Mechanismus der Nebennieren-, bezw. Adrenalinwirkung.* Vf. hält seine Theorie von der Sekretion des chromaffinen Systems in den Sympathikus und vom nervösen Transport des Adrenalins (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 221; C. 1908. I. 1480) durch die Verss. von MELTZER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 458; C. 1909. I. 99) nicht widerlegt, wiewohl er zugibt, daß ein einwandfreier experimenteller Beweis nicht erbracht ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 214—24. 26/6. Göttingen. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Eduard Schott, *Über die Summation der Muscarin- und Vagusreizung am Säugetierherzen.* Die von HONDA (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 64. 72; C. 1911. I. 410) für das Froschherz bewiesene Summierbarkeit der beiden Reize konnte in den vorliegenden Verss. an Katzen und Kaninchen für das Säugetierherz in gleicher Weise festgestellt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 239—52. 26/6. Straßburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Thomas R. Fraser, *Die Wirkung des Giftes von Echis carinatus.* Die subcutane Injektion dieses Schlangengiftes hatte bei Fröschen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Katzen u. Tauben Blutungen, Zirkulationsstörungen, Anämie, Atemstillstand, Verlust der Reflexerregbarkeit u. Stillstand des Herzens in Diastole zur Folge. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 491—92. 8/5. [16/3.*] Edinburgh. Pharmakol. Univ.-Lab.) HENLE.

R. Luzzatto und G. Satta, *Über das Verhalten des o-Jodanisols im Organismus.* (Vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 554; C. 1910. I. 753.) Das o-Jodanisol bewirkt am Hunde in Dosen von 5—6 g keine toxischen Effekte, sondern nur lokale Reizerscheinungen. Es wird nur teilweise resorbiert und zum Teil unverändert in den Faeces ausgeschieden. Im Harn erscheinen ca. 40% des verabreichten J. Hiervon ist nur ein sehr geringer Teil anorganisch gebunden. Der größte Teil findet sich in organischer Bindung als Äther eines Derivates des o-Jod-

anisols, wahrscheinlich des *o*-Jodhydrochinonmonomethyläthers, und zwar 35% als Schwefelsäureäther, 65% als Glucuronsäureäther. (Arch. d. Pharmacol. experim. 11. 393—404. 1/5. Turin. Chem. Abteil. des Inst. für allgem. Pathol. u. Camerino. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Hérissé und C. Lebas, *Nutzbarmachung des Aucubins durch den Aspergillus niger* V. Tgh. Der Aspergillus niger entwickelt sich auf der gewöhnlichen RAULINSchen Nährflg., in welcher der Zucker durch Aucubin ersetzt worden ist, ohne Schwierigkeit, während er auf einer neutralen, gleichfalls aucubinhaltigen, RAULINSchen Nährflg. anfangs nicht gedeiht und erst im Laufe mehrerer Wochen normales Wachstum zeigt. In allen Fällen, wo sich der Pilz gut entwickelte, trübte sich die Nährflg. unter Abscheidung eines braunen Nd. (polymerisiertes Aucubigenin). Der Pilz scheint also das Aucubin erst nach vorausgegangener Hydrolyse nutzbar machen zu können. Diese Hydrolyse tritt in neutraler Nährflg. erst dann ein, wenn so viel Pilzgewebe gebildet worden ist, daß eine genügende Menge von Enzymen, im vorliegenden Falle von Emulsin, ausgeschieden wird. Jedenfalls kann der Pilz sich auf Kosten von Aucubin bei Ausschluß von Kohlenhydraten entwickeln. Fraglich ist noch, ob das Aucubigenin oder dessen Zersetzungsprodd. an der Ernährung des Aspergillus sich beteiligen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 521—25. 1/6.) DÜSTERBEHN.

A. Richter, *Über die Regeneration der Enzyme*. Vf. gelang es, aus abgestorbener Hefe die Gärungsfermente wieder zu regenerieren. Gewöhnliche Hefe wird durch Antiseptica — Toluol, Phenol, Chloroform — zum Absterben gebracht und dann nach ALBERT und RAPP das Zymin daraus gewonnen. Letzteres zeigte sich aber wieder fähig, Gärungs- u. Atmungserscheinungen hervorzurufen, so daß scheinbar „abgestorbene“ Hefe sich doch nur als „abgetötete“ erwies. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 813—19. 1/6. [4/5.]) FRÖHLICH.

Arthur Harden und William John Young, *Das alkoholische Ferment des Hefepreßsftes*. Teil VI. *Der Einfluß von Arseniaten und Arseniten auf die Vergärung der Zucker durch Hefepreßsft*. (Forts. von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 321; C. 1910. II. 1075.) Wurde zu einem gärenden Gemisch von Hefepreßsft und Glucose, Mannose oder Fructose Arseniat in angemessener Menge zugesetzt, so wurde die B. von CO₂ und C₂H₅OH wesentlich beschleunigt. Von der durch Phosphat bewirkten unterschied sich diese Beschleunigung wesentlich insofern, als sie vorhielt noch lange nachdem 1 Äquivalent CO₂ entwickelt worden war. Überdies ließ sich das Arseniat während der Gärung stets in freiem Zustand nachweisen. Mit zunehmender Arseniatmenge nahm auch die Geschwindigkeit der Gärung rasch zu, doch nur bis zu einer optimalen Konzentration, über welche hinaus sie zuerst rasch und dann langsamer abnahm. Die Menge der Gesamtgärungsprodd. hängt von der Konzentration des verwandten Arseniats ab u. kann größer oder geringer sein als in Abwesenheit von Arseniat.

Glucose u. Mannose werden durch Hefepreßsft in Ggw. von Arseniat in ähnlicher Weise angegriffen, wogegen Fructose viel rascher vergoren wird, und die optimale Konzentration des Arseniats bei diesem Zucker eine größere ist. Die durch das Arseniat bewirkte Beschleunigung der Gärung der Zucker beruht darauf, daß die Geschwindigkeit der Wrkg. der Hexosephosphatase des Sftes gesteigert wird, und so eine gesteigerte Phosphatmenge zur Wrkg. gelangt. Die Wrkg. ist

also von der des Phosphats wesentlich verschieden, und es ist nicht möglich, bei der grundlegenden Rk. der alkoh. Gärung das Phosphat durch Arseniat zu ersetzen. — Arseniat bewirkt auch eine wesentliche Steigerung der Geschwindigkeit der Selbstvergärung des Hefepreßsaftes u. der Gärung des Glykogens. Es beruht dies im wesentlichen auf einer gesteigerten Geschwindigkeit der Wrkg. des diastatischen Enzyms des Hefepreßsaftes (der Glykogenase). — Arsenite wirken ähnlich wie Arseniate, aber schwächer. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 451—75. 8/5. [2/3.*] Lister Inst.)

HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Edmund O. von Lippmann, *Die „Entsalzung des Meerwassers“ bei Aristoteles*. ARISTOTELES erwähnt in seiner „Meteorologie“, daß die beim Erhitzen oder Verkochen des Meerwassers entweichenden Dämpfe, sobald sie sich niederschlagen, nicht wieder Meerwasser ergeben, sondern süßes. Als Beweis für die Behauptung, daß Meerwasser solches süßes W. in sich enthalte, führt er den Vers. an, daß, wenn man ein wächsernes Gefäß, dessen Hals wasserdicht verschlossen sei, in das Meer versenke, es nach 24 Stdn. eine gewisse Menge W. enthalte, das durch die wächsernen Wände hineinfiltriere, und dieses W. befinde man trinkbar, weil die erdigen und salzigen Bestandteile aus ihm „abgesiebt“ wurden. Die Schwierigkeiten und Widersprüche dieser Beschreibung werden behoben, wenn man statt *ἀγγιστον κηρίνον* (= Wachsgefäß) *ἀγγιστον κέραμον* (= Tongefäß) liest. — Bei Verss. von Ernst Erdmann wurden verschlossene weiße Tonzellen und italienische Krüge in einen Autoklaven gebracht, welcher W. von 3% Kochsalzgehalt (Mittelmeerwasser) enthielt, und in diesem (durch fl. O oder fl. CO₂) einem Druck von $\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Atm. ausgesetzt. Schon bei $\frac{1}{2}$ Atm. wurde W. in die Zellen gedrückt, aber dieses war genau so salzig wie das außerhalb befindliche. Wurde dagegen statt eines neuen Gefäßes ein älteres zur Anwendung gebracht, das nach dem Gebrauch gründlich ausgespült, gewaschen und an der Luft getrocknet worden war, so hatte das W. nur 1,5% Salzgehalt. Ursache dieser Erscheinung ist das hohe Aufsaugungsvermögen des Tons für Fl. Ein Tonkrug hatte 15,5% seines anfänglichen Gewichts an W. in seinen Wandungen aufgespeichert. Versenkte man ihn in diesem Zustand in W. mit 3% Salzgehalt, so wurde binnen kurzer Zeit völlig süßes W. (D. 1,0015) in seinen Hohlraum gedrückt, und das W. war so salzfrei, daß es mit Silbernitrat eine kaum merkliche Trübung zeigte. Es war also das vorher seitens der Wandungen aufgesaugte reine W., dem äußeren Drucke folgend, zuerst in das Innere des Kruges gedrungen. ARISTOTELES oder sein Vorgänger hatte also offenbar den Vers. mit einem schon gebrauchten Tongefäß gemacht. (Chem.-Ztg. 35. 629—30. 13/6. Halle.)

BLOCH.

A. J. J. Vandeveld, *Über das System Fett-Alkohol*. Es wurde die gegenseitige Löslichkeit von Kuhbutter, Cocosbutter (cocoline), Olivenöl und ihren Mischungen mit Äthylalkohol und die kritische Lösungstemp. bestimmt. Die Löslichkeiten hängen zwar von der Art des Fettes ab und lassen wohl eine qualitative Trennung der Glyceride dieser Fette zu, aber quantitative Unterschiede zur Charakterisierung der verschiedenen Fette konnten nicht gefunden werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 210—16. Mai. [12/4.])

MEYER.

W. D. Kooper, *Untersuchungen über die Katalase*. Kürzlich hat Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 20. 564; C. 1911. I. 33) darauf aufmerksam gemacht, daß die Angaben verschiedener Autoren über Katalasezahlen wenig oder

keine Übereinstimmung zeigen. Es wird sich dies auch nicht ändern, solange nicht überall mit dem gleichen App. untersucht wird. Es wurden deshalb zunächst mit den Apparaten von KONING, FUNKE, HENCKEL und GERBER Verss. zur Feststellung des Verhältnisses angestellt, in dem die mit diesen Apparaten ermittelten Katalasezahlen stehen. Danach verhalten sich die durchschnittlich in 2 Stdn. entwickelten Mengen O bei den genannten Apparaten wie entsprechend 1:1,37:1,44:1,60. Dies Verhältnis gilt aber nur für Katalase in frischer Vollmilch; für Rahm, Buttermilch, saure Milch etc. ist es ein anderes. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Rasse höchstwahrscheinlich von Einfluß auf den Katalasegehalt der Kuhmilch ist. Möglichst steril gewonnene, durch Chlf. desinfizierte Milch zeigt einen sehr niedrigen Katalasegehalt (im Durchschnitt 0,66 ccm O in 2 Stdn.); es ist demnach der originäre Teil der Katalase der Kuhmilch bei weitem der kleinste, der bacilläre der überwiegende. Der Schmutzgehalt der Milch ist von großem Einflusse auf ihren Gehalt an Katalase, mit steigendem Gehalt an Schmutz steigt auch der Katalasegehalt. Die Katalase geht in den Rahm über, beim Buttern bleibt sie in der Buttermilch zurück. Die Katalase ist somit kein integrierender Teil des Fettes; bloß ihre geringere D. wird die Ursache sein, daß sie beim Schleudern mit in den Rahm geht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 264—71. Juni. Güstrow. Chem. Lab. der Milchw. Zentralstelle.) RÜHLE.

Grimmer, *Liegt den Erscheinungen der sogenannten Peroxydase ein Ferment zugrunde?* Vf. bemerkt zu der Arbeit von HESSE und KOOPER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 385; C. 1911. I. 1604), daß er im Serum gekochter Milch keine Violettfärbung zuweilen beobachtet hat, sondern daß im Serum von roher saurer Milch oft keine Peroxydaserk. mehr eintritt, aber dann wieder, wenn die Milchsäure vorsichtig mit Na_2CO_3 -Lsg. abgestumpft wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 676. 1/6. [2/5.] Greifswald.) RÜHLE.

A. Berman, *Wassergehalt von Weißbrot.* Es macht keinen wesentlichen Unterschied, ob man den Wassergehalt von Rinde u. Inneren des Brotes getrennt oder gemeinsam bestimmt. Es werden einige Brotanalysen mitgeteilt. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 675—76. 17/6. [22/2.] Den Haag.) LEIMBACH.

B. von Fenyvessy, *Über den Einfluß einiger vegetabilischen Proteide auf den Weizenkleber.* Die zu untersuchenden Eiweißkörper wurden nach den von OSBORNE (vgl. GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidearten etc.) und seinen Mitarbeitern angegebenen Verff. aus den entsprechenden Körnern, bzgl. Mehlen in möglichst reinem u. unverändertem Zustande isoliert, mit einer bestimmten Menge eines bestimmten Weizenmehles gemischt und das Gewicht, sowie neben einigen anderen Eigenschaften (Farbe, Konsistenz, Klebrigkeit etc.) insbesondere die Backfähigkeit — mit dem v. LIEBERMANN'schen Backapp. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 4. 1009; C. 1902. I. 74) bestimmt — des aus diesen Gemischen, sowie aus dem reinen Weizenmehle gewonnenen Klebers festgestellt. — I. *Versuche mit Weizengliadin und Weizenglutinin.* Es ergibt sich, daß das dem Mehle zugesetzte Gliadin quantitativ in den Kleber eintritt; mit steigendem Gliadiningehalte nimmt das Gewicht des Klebers und seine Backfähigkeit zu. Durch das dem Mehle zugesetzte Glutenin wird das Gewicht des Klebers gleichfalls erhöht, seine Backfähigkeit aber herabgesetzt, bzgl. vernichtet. — II. *Versuche mit Roggengliadin.* Die Verss. zeigen, daß das Roggengliadin bei der Kleberbildung das Weizengliadin ersetzen kann; es entspricht dies der Feststellung OSBORNE'S, daß das alkohollösliche Proteid des Roggenmehles mit dem Weizengliadin identisch ist. Die Unfähigkeit des Roggenmehles, Kleber zu liefern, ist nach dem Vf. nicht oder nicht allein durch

den Mangel an Glutenin bedingt, sondern dadurch, daß es Substanzen enthält, die das Zusammenreten der Kleberteilechen verhindern. — III. *Versuche mit Hordein und Zein*. Ersteres vermehrt das Klebergewicht, setzt aber die Backfähigkeit herab. Das Zein bildet eine hornartige M., die sich schwer verreiben läßt und im Teige kaum quillt. Unter diesen Umständen scheint das Zein die Backfähigkeit des Weizenklebers nicht zu beeinflussen.

Es scheint demnach die Fähigkeit, mit dem Glutenin eine M. von den charakteristischen Eigenschaften des Klebers zu bilden, nur den beiden Gliadinen zuzukommen. Die Rolle des Glutenins scheint nicht spezifisch zu sein, da neben Hordein auch denaturiertes Eiweiß, ferner Kaolin, Talk und wahrscheinlich noch andere unl. Stoffe, dem Weizenmehl in Pulverform zugesetzt, vom Kleber aufgenommen werden und seine Backfähigkeit vernichten. Durch Erwärmen mit W. wurde das Gliadin in eine Substanz übergeführt, die sich hinsichtlich Löslichkeit und Einw. auf den Kleber genau wie das Glutenin verhielt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 658—62. 1/6. [18/3.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. [Direktor: L. v. LIEBERMANN.].) RÜHLE.

W. P. Kelley, *Eine Studie über die Zusammensetzung Hawaischer Ananas*. Vf. gibt eine größere Anzahl Analysen von *Ananasfrüchten* an. Ihre Zus. schwankt beträchtlich. Der Gesamtgehalt an Zucker beträgt 9,15—15,23%, die Acidität 0,22 bis 1,16%; gewöhnlich doch nicht immer, wächst die Menge der S. mit dem Zuckergehalt. Grüne Ananas enthalten weniger S. als reife, ebenso nur wenig Rohfaser, reduzierenden Zucker und Saccharose. Dextrin und Stärke kommen in keinem Reifestadium in erheblicher Menge vor. Während des Reifens findet ohne erhebliche Steigerung des Gesamtzuckers eine Umwandlung des reduzierenden Zuckers in Saccharose statt. Vf. beschreibt noch einige morphologische Veränderungen während des Reifens. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 403—5. Juni. Lab. of the Hawaii. Exper. Stat.) PINNER.

Medizinische Chemie.

Hermann Freund, *Über das Kochsalzfeber*. Verss. an Kaninchen sollten Aufklärung geben über das Wesen der hauptsächlich bei Kindern, jedoch auch bei Erwachsenen bestehenden individuellen Disposition für das Zustandekommen von Fieber nach aseptischer Injektion physiologischer NaCl-Lsg. Die positive Rk. (Steigerung der Temp. um mehr als 0,8°) ist bei Kaninchen viel häufiger als beim Menschen. Eine Immunität bei wiederholt gespritzten Tieren wurde nicht beobachtet. Durch CaCl₂ kann die Fieberkr. verhindert werden, NaHCO₃ und KCl waren ohne Wrkg. Auch mit angesäuertes NaCl-Lsg. (3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu 20 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg.) konnte kein Fieber verursacht werden, hier aber beruht die Hemmung vielleicht auf einer durch den starken sensiblen Reiz hervorgerufenen Temperatursenkung. Durch Modifikation der Ernährungsweise (Übergang von Trockenfutter zu Grünfutter) ließ sich das NaCl-Fieber unterdrücken, wahrscheinlich infolge Hemmung durch die im Grünfutter enthaltenen anderen Salze. Mit anderen experimentellen Temperatursteigerungen hat das NaCl-Fieber die Unterdrückbarkeit durch Narkotica — Morphin, Chloralhydrat, Urethan — gemeinsam, ferner den Umstand, daß es bei Hungertieren nicht auftritt.

Es zeigte sich, daß Injektion von *Adrenalin* eine Fieberkurve verursacht, die ganz analog der des NaCl-Fiebers verläuft. Hunger setzt die Empfindlichkeit für Adrenalinfeber herunter. Wenn man berücksichtigt, daß NaCl-Injektion wie Adrenalin Glucosurie verursachen kann, daß Ca auch die Adrenalinwrkg. hemmt, so

läßt sich auf Grund dieser Analogien in der Wirkungsweise der beiden Stoffe ein gleicher Angriffspunkt für NaCl und Adrenalin annehmen. Demnach müßte das NaCl-Fieber auf Sympathicusreizung beruhen, die entweder direkt oder durch Mobilisierung von Adrenalin oder durch Sensibilisierung für Adrenalin hervorgerufen wird. In der Tat kann das NaCl-Fieber wie jeder andere Sympathicusreiz durch Pilocarpin und Cholin unterdrückt werden. Die Disposition zum NaCl-Fieber darf daher als erhöhte Erregbarkeit des Sympathicus definiert werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 225—238. 26/6. Heidelberg. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

J. Le Goff, *Glucosurie und Saccharosurie beim gesunden Menschen als Folge der Absorption von 100 g Saccharose*. In 20 von 22 Fällen wurde nach Eingabe von 100 g Rohrzucker im Harn Glucose und Saccharose ausgeschieden. Vf. hält es für möglich, daß die vermehrte Zuckerkonsumation und die dadurch verursachte *alimentäre Glucosurie und Saccharosurie* eine Ursache der Zunahme des Diabetes sein könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1785—87. [19/6.*].)

GUGGENHEIM.

Giacomo Pighini, *Über die Esterase und Nuclease des Serums bei verschiedenen Formen von Geisteskrankheiten*. Aus den Verss. folgt, daß bei den untersuchten Geisteskrankheiten leichte Schwankungen in der enzymatischen Intensität der Esterase des Serums wahrzunehmen sind. Auch enthielt das Serum der untersuchten Kranken eine Lipase, die in Ggw. von $MnSO_4$ dem Lecithin gegenüber aktiv ist. In der Norm sind für die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterase Werte gefunden worden, die dem SCHÜTZschen Gesetz ziemlich gut entsprechen, d. h. die Zers. des Monobutyryns im Serum verläuft für dieselbe Enzymmenge proportional der Quadratwurzel der Zeit. — Betreffend der *Nuclease* im Serum bei verschiedenen Geisteskrankheiten konnten ebenfalls gewisse Unterschiede in dem Gehalt des Fermentes nachgewiesen werden (vgl. Original). Auch hier konnte, insbesondere für die ersten Stunden der Rk., der Verlauf im Sinne des SCHÜTZschen Gesetzes dargestellt werden. (Biochem. Ztschr. 33. 190—217. 10/6. [28/4.] Reggio Emilia. Wissensch. Lab. d. psychiatr. Lab.)

RONA.

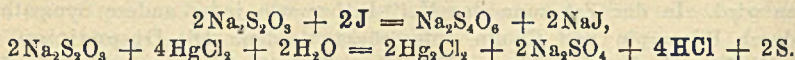
Analytische Chemie.

K. Scheringa, *Über Reinheitsreaktionen und das Auswaschen von Niederschlägen in Beziehung zur Adsorption*. Ein Nd. von Calciumcarbonat, der, mit W. ausgewaschen, Cl-frei schien, gab mit 5—10% ig. Lsg. eines Cl-freien Salzes oder, mit 5% ig. Phenollsg. nachgewaschen, zu einer deutlichen Trübung einer Ag-Nitratlsg. Anlaß. Ähnliches wurde bei *Zinkoxyd* beobachtet. Vf. macht auf die ganz allgemeine Bedeutung dieser Beobachtung für die Analyse u. die Technik, für das Auswaschen von Photographien und das Ausspülen des Magens bei akuten Vergiftungen aufmerksam. Die *Dialyse bei toxikologischen Fällen*, z. B. beim Nachweis von Sublimatvergiftung, gibt häufig bessere Resultate, wenn man nicht nur S. dabei benutzt, sondern etwas Kochsalz zusetzt. Dieses wirkt mehr als die S. allein der Adsorption des Sublimats durch die kolloidalen und anderen aufgelösten Speiseanteile entgegen. Auch beim Nachweis von Alkaloiden scheint ein solcher Salzzusatz bei der Dialyse günstig zu wirken. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 674—75. 17/6. [Febr.] Nijkerk.)

LEIMBACH.

Walter Feld, *Natriumthiosulfat als Urtilersubstanz in der Alkalimetrie*. Die früher (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 290; C. 1911. I. 970) mitgeteilte Methode der

Best. von Thiosulfaten und Polythionaten nebeneinander wird zur Urtitrierstellung bei der Alkalimetrie verwendet unter Benutzung von MERCK'schem krystallisiertem Natriumthiosulfat. Bei der Quecksilberk. des Thiosulfats wird doppelt soviel Normalsäure frei, als bei der Jodrk. Normaljodlsg. verbraucht wird:



Die Thiosulfatlsg. wird in die (etwa 7% ig.) HgCl_2 -Lsg. eingetragen; nach Beendigung der Rk., sei es in der Kälte oder nach vorausgegangenem Kochen, wird $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl -Lsg. zugesetzt, dann mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH die frei gewordene S. zurücktitriert unter Benutzung von Methylorange. Die erhaltenen Werte sind die gleichen, ob man nach 5 Min. oder 2 Stdn. in der Kälte oder nach 20 Min. dauerndem Kochen titriert, sofern nur der nötige Überschuß an HgCl_2 verwendet wird, so daß der Hg-Nd rein weiß ist. Der Farbenumschlag in der milchigen Fl. ist äußerst scharf. Der Zusatz der NH_4Cl -Lösung vor Beendigung der Reaktion ist zu vermeiden, da die Rk. sonst ganz oder teilweise verhindert wird.

Diese Titerstellung von Ätznatron verdient vor allen bisher üblichen Methoden den Vorzug, was Genauigkeit u. Schnelligkeit anbetrifft. Vorteilhaft ist, daß Jodometrie u. Alkalimetrie auf eine Ursubstanz bezogen werden, so daß die Urprüfung der Alkalimetrie indirekt durch Jod vorgenommen werden kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1161—63. 23/6. [18/4.] Linz a/Rh.)

BLOCH.

E. C. Rossiter, *Über die Bestimmung von Sulfiden in Alkalicyaniden*. Der Vf. prüfte die drei Methoden von EWAN (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 10; C. 1909. I. 944), von G. W. WILLIAMS (J. Chem. Metall. Soc. S. Africa 6. 170; Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 137) und die im Laboratorium der British Cyanides Company angewendete Methode, vom Vf. Quecksilbermethode genannt. Das Natriumcyanid des Handels enthält 0,01—0,05% Na_2S , der Gehalt größerer Mengen erweist sich schädlich für die Goldextraktion. Die Resultate des Vf., bezüglich der umfangreichen Einzelerf. sei auf das Original verwiesen, sind die folgenden: Die Best. mittels Hg-Salz läßt keinen höheren Grad von Genauigkeit zu als 0,005% Na_2S . Verwendet man genügende Sorgfalt darauf, daß die B. des Bleisulfids in kolloidaler Form erfolgt, so ist die Methode von WILLIAMS verlässlich auf 0,0025% Na_2S , und die Methode von EWAN erreicht einen ähnlichen Genauigkeitsgrad, wenn der „persönliche Fehler“ des Ausführenden zuvor bestimmt worden ist. Beide Methoden werden jedoch durch äußere Umstände beeinflusst, durch Lichtverhältnisse usw., und sie erscheinen daher als Standardmethoden ungenügend. — Die vom Vf. empfohlene „gepulverte Bleinitratmethode“ ist verlässlich auf 0,001%, sie ist nicht von äußeren Umständen beeinflusst, und die große Menge des angewendeten Cyanids verringert die analytischen Fehlerquellen. Die Cyanidprobe prüft man nach EWAN und berechnet aus dem Resultat die Menge von Bleinitrat, die gebraucht wird, um das Sulfid in 100 g der Probe zu fällen. Dann wägt man 100 g ab, behandelt mit etwa 10% mehr als der zur Fällung des Sulfids berechneten Menge Bleinitrat und 200 ccm luftfreiem W., schüttelt das Gemisch, erwärmt gelinde, bis das gesamte Cyanid aufgelöst ist, filtriert eine kleine Menge in ein Probeglas und fügt einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Na_2S -Lsg. zu, um den Überschuß von Bleinitrat zu erweisen. Ist ein solcher nicht vorhanden, dann muß eine zweite Probe von 100 g mit einer größeren Menge Bleinitrat behandelt werden. Den Überschuß von Bleinitrat bestimmt man dann durch Zufügung einer eingestellten Natriumsulfidlsg. (Stichprobe). — Enthält das Cyanid nur 0,015% Na_2S , so werden 150 oder 200 g zur Probe verwendet. Das zu verwendende, sulfidfreie Bleinitrat wird fein gepulvert und im

Exsiccator über H_2SO_4 aufbewahrt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 583—88. 31/5. [2/3.] Birmingham.)
BLOCH.

W. A. Withers und B. J. Ray, *Modifikation der Diphenylaminprobe für salpetrige und Salpetersäure*. Aus den verschiedenen, untereinander ziemlich stark abweichenden Angaben früherer Autoren stellen Vff. folgende Vorschrift zur Ausführung der Probe zusammen: 0,700 g Diphenylamin werden in einer Mischung von 60 ccm konz. H_2SO_4 und 28,8 ccm destilliertem W. gel., zu der erkalteten Lsg. gibt man 11,3 ccm HCl (1,19). Einen Tropfen von diesem Reagens mischt man mit 1 ccm der zu prüfenden Lsg. und unterschichtet mit 2 ccm konz. H_2SO_4 , die man aus einer Pipette zufießen läßt. Durch mäßiges Umschwenken sorgt man für Mischung an der Berührungsfläche und erwärmt im Wasserbade 15—20 Min. auf 40°. In dieser Form kann man noch 1 Teil Nitrit in 25 Millionen Teilen (1 Teil Nitrat in 35 Millionen Teilen) nachweisen. Verlängert man das Erwärmen auf 1 Stde., so erhöht sich die Empfindlichkeit auf 1:32, bezw. 1:44 Millionen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 708—11. Mai. West Raleigh. North Carolina. Agricult. Exper. Station.)
PINNER.

I. Pouget und D. Chouchak, *Über die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure*. Da es nicht gleichgültig ist, ob man bei der Bereitung des Reagenses (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 104; C. 1909. I. 1040) neutrales oder saures Natriummolybdat verwendet, schlagen Vff. vor, das Reagens wie folgt darzustellen. Lsg. A: Man löst 95 g Molybdänsäure und 30 g wasserfreies Na_2CO_3 h. in 500 bis 600 ccm W., setzt nach dem Erkalten 200 ccm HNO_3 von 36° hinzu und verd. mit W. auf 1000 ccm. Lsg. B: Man löst 2 g neutrales Strychninsulfat h. in 90 ccm W. und verd. nach dem Erkalten auf 100 ccm. Bei Gebrauch mischt man 1 ccm von B mit 10 ccm von A und filtriert. Im übrigen verfährt man wie l. c. angegeben. — Um das Maximum an Genauigkeit zu erhalten, empfiehlt es sich, zwei Typplsgg., eine mit 0,03, die andere mit 0,02 mg Phosphorsäure, zu benutzen. Zur Darst. einer Typplsg. mit 10 mg P_2O_5 pro l löst man 0,1918 g KH_2PO_4 in 100 ccm W. u. verd. 10 ccm dieser Lsg. auf 1000 ccm. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 649 bis 650. 5/7.)
DÜSTERBEHN.

Louis J. Curtman und Edward Frankel, *Studie über die Faktoren, welche die systematische qualitative Bestimmung des Bariums beeinflussen*. Vff. untersuchten den Einfluß der verschiedenen, beim Gange der qualitativen Analyse vorkommenden Manipulationen auf die Fällbarkeit des Ba durch $(NH_4)_2CO_3$. Die Fällung eines Metalles der H_2S -Gruppe (Cu) bewirkte im Durchschnitt einen Verlust von 1,4 mg bei 100—130 mg Ba, der Verlust, der durch Einw. von $FeCl_3$ auf H_2S entstand, betrug 14,0 mg Ba, der durch Absorption von CO_2 bei der Fällung der Eisengruppe mit NH_3 entstehende Fehler betrug 14,7 mg, der Fehler beim Füllen der $(NH_4)_2S$ -Gruppe 2,2 mg Ba. Fällung und Filtration des Zn als ZnS verminderte die Ba-Menge um 2,8 mg, schließlich vermag Ammoniumcarbonat überhaupt nicht weniger als 10 mg Ba zu fällen. Die angegebenen Fehlerquellen sind als Minimalwerte zu betrachten, in einigen Fällen konnten selbst 25—50 mg Ba nicht nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 724—33. Mai. New-York. Coll. of the City. Lab. of Anal. Chem.)
PINNER.

Louis J. Curtman und P. Rothberg, *Anwendung der „Glühreaktion“ zum qualitativen Nachweis von Platinmetallen*. Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaßen: Die Substanz wird in Lsg. gebracht und ca. 0,2 ccm der Lsg. durch dünnes Asbestpapier aufgesaugt, indem man das Papier abwechselnd in die

Lsg. eintaucht u. das W. verdampft, bis die gewünschte Menge aufgenommen ist. Das Papier wird darauf bis zur Rotglut erhitzt und dann in den Gasstrom des Bunsenbrenners gehalten. Ist Platinmetall vorhanden, so beginnt es zu glühen. — Der Brenner muß ein gutes Gemisch von Luft u. Leuchtgas von nicht zu starkem Drucke liefern. Für die Empfindlichkeit der Probe ist es wesentlich, daß das Asbestpapier sehr dünn ist. Vf. verwendeten Stücke von $0,5 \times 3,0$ cm u. 0,3 mm Dicke. Die kleinste so auffindbare Menge beträgt für *Platin* 0,002 mg, für *Palladium* 0,0005 mg, für *Iridium* 0,005 mg, für *Rhodium* 0,0009 mg; mit Osmium und *Ruthenium* wurden negative Resultate erhalten. Eine große Anzahl anderer Metalle hindern selbst in großen Überschüssen (1000—10000-mal) die „Glühprobe“ auf Platin nicht, dagegen liegt für Alkalimetalle die obere Grenze für das Gelingen der Rk. bei einem Verhältnis von ca. 800:1, für Gold bei 500:1. Fällt man das Au vorher durch Oxalsäure, so erhöht sich die Schädlichkeitsgrenze auf 2500:1. Palladium scheint durch andere Metalle ebensowenig wie Pt in seiner Reaktionsfähigkeit behindert zu werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 718—24. Mai. New-York. Coll. of the City. Lab. of Analyt. Chem.) PINNER.

K. Lakus, *Über die galvanische Kupferbestimmung in Konserven*. Betreffs Trocknung u. Veraschung des Untersuchungsmateriales arbeitet Vf. nach den Vorschriften BREBECKs (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 416; C. 1909. II. 1686), hinsichtlich Aschenextraktion mit H_2SO_4 nach STEIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 538; C. 1910. I. 50). Die elektrolytische Fällung des Cu geschieht durch eine amalgamierte Zinkstange, die nur 1 cm tief — ohne den Boden zu berühren — in die Fl. eintaucht und mittels eines Kupferdrahtes auf dem Schalenrande aufliegt. Hierdurch wird das Mißfarbig-, bzgl. Schwarzwerden des Nd. und die H-Entw. völlig vermieden. Nach vorstehendem Verf. können bis zu 0,5 g Cu in etwa 5% H_2SO_4 enthaltender Lsg. innerhalb 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. niedergeschlagen werden. Der Nd. ist reinfarbig und festhaftend. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 662—64. 1/6. [21/3.] Königsberg. Pharmaz.-chem. Inst.) RÜHLE.

J. B. Shaw, *Zur Untersuchung des Blechemails*. Weiße Deckemaille von emaillierten Blechgefäßen wird von 1% ig. H_2SO_4 stärker als von 75% ig. Essig gel. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Sauerstoffverhältnis, steigendem Al_2O_3 -Gehalt und sinkendem B_2O_3 -Gehalt ab. Zur Prüfung empfiehlt Vf., Gefäße von 1 bis 2 l Inhalt nach Reinigung mit dest. W. 15 Min. mit 1% ig. H_2SO_4 auszukochen u. den Gewichtsverlust pro Flächeneinheit zu berechnen. Ein Email, das 8 mg pro 1 Quadratzoll (1,24 mg pro 1 qcm) verliert, ist nach Vf. vollkommen sicher vor Zerstörung durch anorganische SS., wie sie im Haushalt vorkommen können. (Transact. of the Amer. Ceram. Soc. 12. 463—93. 1910; Sprechsaal 44. 375. 22/6. 1911.) GROSCHUFF.

P. Vierhout, *Quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Fruchtsäften*. Beim Ausziehen der angesäuerten Fruchtsäfte mit Ä. oder PAe. entstehen regelmäßig Emulsionen. Vf. hat deshalb versucht, die Pektinstoffe zu fällen und gleichzeitig die Salicylsäure in Lsg. zu halten, und gelangt zu folgendem Verf.: 50 ccm Saft werden mit 15 Tropfen starker H_2SO_4 schwach sauer gegen Kongorot gemacht und mit 50 ccm PAe. (Kp. 40—60°) kräftig geschüttelt. Zu der Emulsion werden 25 ccm 96% ig. A. gefügt, geschüttelt und nach Trennung der Schichten die obere abgenommen. Der Rückstand wird nochmals in gleicher Weise behandelt u. dann die ganze Fl. mit dem abgehobenen Teile vereinigt u. mit einer Lsg. von 5 Tln. PAe. + 2,5 Tln. A. (96% ig.) auf 200 ccm aufgefüllt. Nach dem Schütteln u. Absetzenlassen werden 50 ccm (= 12,5 ccm Saft) abgehebert, 2 Stdn. über Na_2SO_4

getrocknet, durch ein trockenes Filter in einem Erlenmeyerkolben, der mit 50 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge gefüllt ist, filtriert, mit A.-PAe. nachgespült u. der PAe. abdestilliert. Die unverbrauchte Lauge wird mit $\frac{1}{10}$ -n. S. zurücktitriert. Pflanzensäuren (Weinsäure, Citronensäure), sowie Farbstoffe gehen nicht mit in den PAe. über. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 664—66. 1/6. [21/3.] Amsterdam. Chem.-pharmaz. Lab. d. Univ.) RÜHLE.

Harald Huss, *Der Schalenachweis in Kakaoerzeugnissen*. Handelt es sich um äußerst fein gemahlene Schalen, dann ist das früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 94; C. 1911. I. 929) beschriebene Verf. unzuverlässig. Es wird bis auf weiteres nur zum qualitativen Nachweis empfohlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs. u. Genußmittel 21. 676. 1/6. [10/5.] Stockholm.) RÜHLE.

Höft, *Wie kann man den Käsefettgehalt aus den Ergebnissen der Milchuntersuchung und der Arbeitsweise annähernd beurteilen?* Die Kenntnis des Fettgehaltes und des in den Käse gelangenden Trockensubstanzgehaltes bilden die Grundlagen für die Käsebeurteilung. Zur Best. des letzteren der beiden Werte dient vielfach die Best. der D. der Milch, die in Verb. mit dem Fettgehalte der Milch aus Tabellen annähernd den der Trockenmasse des Käses erkennen läßt. Allen diesen Tabellen liegt die Annahme zugrunde, daß unter gleichen Verhältnissen stets ein gleicher Anteil der fettfreien Trockenmasse der Milch in den Käse übergehe, was nicht immer zutrifft. Ein anderer Weg besteht in der Best. des Unterschiedes zwischen den D.D. der Milch und der Molken. Neben der Milchbeschaffenheit kommt auch die Arbeitsweise und die Beobachtung der Käsemasse in Betracht. (Milch-Ztg. 40. 248—49. 24/6.) RÜHLE.

Heinrich Fincke, *Pyridin im Speiseessig*. Es hat sich herausgestellt, daß neuerdings zur Speiseessigfabrikation in umfangreichem Maße pyridinhaltiger (vergällter) Branntwein im Gemisch mit anderem Branntweine benutzt wird. Der Geruch solcher Essige weicht von dem reiner Essige etwas ab; beim Neutralisieren tritt der Pyridingeruch deutlich hervor, selbst wenn weniger als 5% der angewendeten Branntweinmenge aus dem völlig vergällten Branntweine bestanden hatten. Die Best. des Pyridins nach LUNGE (Chem.-Techn. Unters.-Methoden. 5. Aufl., Berlin 1905. 3. 583) ist bei Nahrungsmitteln ungenau, weil die Destillate in geringer Menge NH_3 enthalten, das mit Phenolphthalein nicht genau zu titrieren ist. Zwar gelingt die Best. auch nach diesem Verf. unter Anbringung einer Korrektur, für die eine kleine Tabelle gegeben wird, doch ist das Verf. von HOUGHTON (Journ. of Ind. and Engin. Chem. I. 698; C. 1910. I. 1294) genauer. Da völlig vergällter Branntwein auf 1000 Tle. A. etwa 4 bis 4,5 Tle. Pyridin enthält, ferner 1000 Tle. A. wenigstens 7500 bis 8000 Tle. 10- bis 12%ig. Essigsprit geben, der in 1000 Tln. 0,50 bis 0,60 Tle. Pyridin enthält, so läßt sich auf Grund der Pyridinbest. und des Essigsäuregehaltes annähernd berechnen, ein wie großer Teil des zur Essigherst. verwendeten Branntweins mit Pyridinbasen vergällt gewesen war. (Dtsch. Essigind. 15. 113—14. 14/4.; Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 655—58. 1/6. [17/3.] Cöln. Nahrungsmittel-Unters.-Anstalt d. Stadt.) RÜHLE.

A. Landolt, *Zur Unterscheidung natürlicher und künstlicher Fruchttäther*. Das im „schweizerischen Lebensmittelbuche“ hierfür angegebene Verf., das auf dem Nachweis von Amylalkohol beruht, hat sich als unzulänglich erwiesen (vgl. KREIS, Chem.-Ztg. 31. 999; C. 1907. II. 1660). Vf. hat deshalb Verss. zum Zwecke der Verbesserung dieses Verf. angestellt, die zunächst vorbereitender Art sind u. sich nach vergleichender Unters. einiger natürlicher und künstlicher Fruchttäther (hin-

sichtlich D., Gehalt an Estern u. an flüchtigen SS.) mit der Möglichkeit der Best. der höheren Alkohole nach dem RÖSEschen Verf. und den Verff. von KOMAROWSKY, bezgl. von v. FELLEBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 311; C. 1911. I. 1254) beschäftigen, sowie mit der Best. der an Alkohole gebundenen SS. nach DUCLAUX (Traité de microbiologie, Paris, 1900. Bd. 3), dessen Verf. eingehend erörtert wird. (Chem.-Ztg. 35. 677—78. 22/6. 687—88. 24/6. Chem. Lab. d. Cantons Aargau. Vorstand: Dr. J. WERDER.) RÜHLE.

Giesenhagen, Trüffeln als Speisewürze in Fleischwaren des Handels. Vf. bespricht in Ergänzung der Arbeit von FALK (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 209; C. 1911. I. 1256) und an Hand von Abbildungen die u. Mk. erkennbaren Unterschiede zwischen der Perigordtrüffel (*Tuber melanosporum*), der deutschen (*Tuber aestivum*) und der afrikanischen Trüffel (*Terfezia leonis*). Letztere hat Vf. seines Wissens zum ersten Male in Deutschland kürzlich in Proben von Trüffelwurst beobachtet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 641—45. 1/6. [18/3.] München.) RÜHLE.

A. Beythien, H. Hempel, P. Simmich, W. Schwerdt und C. Wiesemann, Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden. I. Über Gewürze. Bei reinem Bandamacis betrug der Gehalt (%) an:

	Wasser	Asche	PAe.-Extrakt	Ä.-Extrakt
Höchst	13,17	3,19	34,92	5,12
Niedrigst	6,86	1,63	25,25	1,71
Mittel	9,30	2,20	29,07	2,77
bei Papuamacis:				
	6,14	1,93	54,17	1,86
bei Bombaymacis:				
	7,25	2,56	30,27	49,27

Der Gehalt der untersuchten Ingwerproben an den Extraktivstoffen war außerordentlich schwankend, und es fiel hierbei das Fehlen jeder Gesetzmäßigkeit auf. Hierdurch verstärkt sich der Eindruck, der bereits durch die REICHSche Abhandlung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 549; C. 1908. I. 59) erweckt worden war, daß ein Zusatz von extrahiertem Ingwer zu vollwertigem Ingwer chemisch kaum nachgewiesen werden kann. — *II. Über Dörrgemüse.* Wirsing und Schnittbohnen waren frei von SO_2 , Julienne u. Karotten gaben in 10 Fällen deutliche Rk. auf SO_2 , deren Menge 0,004—0,005% betrug. — *III. Wermutwein.* Die wichtigsten Kriterien für die Beurteilung bilden Menge und Alkalität der Asche, sowie der Gehalt an P_2O_5 und Glycerin; der Gehalt an A. und Zucker ist für den Grad der eingetretenen Verdünnung von Bedeutung, während der zuckerfreie Extrakt zu sehr durch die aromatischen Extraktivstoffe beeinflußt wird. Einige Analysen dienen zur Erläuterung. — *IV. Über die quantitative Bestimmung des Formaldehyds nach der Ammoniakmethode.* Das LEGLERSche Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1333; Ztschr. f. anal. Ch. 23. 80) beruht auf der Gleichung:



Eine wesentliche Verbesserung bedeutet seine Abänderung nach SMITH (Amer. Journ. Pharm. 1898. 86; Pharm. Zentralhalle 39. 253; C. 98. I. 798), der an Stelle des NH_3 , NH_4Cl und NaOH verwendete. Geprüft wurde das Verfahren nach dem genauen Jodverfahren von ROMIJN (Ztschr. f. anal. Ch. 36. 18; C. 97. I. 310). Das Verfahren von HERRMANN (Chem.-Ztg. 35. 25; C. 1911. I. 687) scheint ohne Kenntnis der älteren Literatur ausgearbeitet worden zu sein, da es

mit dem SMITHSchen Verf. im wesentlichen übereinstimmt. — V. *Über die Bestimmung des Glycerins in Fetten und Seifen.* Das ursprüngliche Verfahren von BENEDIKT u. ZSIGMONDY (Chem.-Ztg. 9. 975. [1885]) liefert die genauesten Werte. Der Einwand von HERBIG (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 9. 275 u. 10. 6; C. 1903. I. 364), daß bei kurzem Erhitzen der alkal. Permanganatlg. die wasserlös. Fettsäuren auch Oxalsäure lieferten, ist für die bei dem Verf. in Frage kommenden Verdünnungen unzutreffend. — VI. *Waschmittel „Mehnerit“.* Es besteht aus 2 Tln.: 195 g technischer Ölsäure mit 15 g NH_4Cl und 96 g eines Gemisches aus Na_2O_2 und Na_2CO_3 . Werden die Teile zur Herst. einer bleichenden Waschfl. mit W. zusammengebracht, so entsteht unter Freiwerden von aktivem O Ätznatron, das sich zum Teil mit der Ölsäure verbindet, zum Teil aus NH_4Cl NH_3 freimacht. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß das NaOH völlig gebunden wird. Wird das Pulver völlig gelöst, und bleibt kein Körnchen Na_2O_2 zurück, so ist eine Schädigung der Wäsche nicht zu befürchten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Geußmittel 21. 666—76. 1/6. [22/3.]) RÜHLE.

A. Albrecht und Fritz Müller, *Bestimmung des Naphthalins im rohen Steinkohlengas.* Für die Unters. rohen Steinkohlengases auf Naphthalin gab die sonst sehr gute RUTTENSche Methode mit Pikrinsäure so niedrige Werte, daß an ihrer Brauchbarkeit für diesen speziellen Zweck gezweifelt werden muß. Verss. zeigen, daß auch von sonstigen Untersuchungsmethoden nur die Reinigung des Gases mit Schwefelsäure u. mit Alkalilauge verwendbar ist. Geringe Mengen durchgegangenen Teers beeinträchtigen die Schärfe des Farbumschlags nicht im mindesten. Zur Verwendung kommende Gummischläuche sollen alt u. nur kurz sein. Es wurden Naphthalinbest. im rohen Steinkohlengas aus liegenden u. aus stehenden Retorten gemacht. Der höhere Gehalt an Naphthalin im Rohgase aus stehenden Retorten ist sicher durch die höhere Temp. des entnommenen Gases bedingt und fällt nicht dem Ofensystem zur Last; die 3 entgasten Kohlsorten geben praktisch die gleichen Naphthalingehalte im Rohgas. Aus besonderen Verss. geht hervor, daß für die wärmere Jahreszeit der Naphthalinwäscher auszuschalten ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 592—94. 24/6. Fürstenwalde, Spree.) LEIMBACH.

Technische Chemie.

James Ten Broeck Bowles, *Behandlung von Käseereiabwässern mittels des Faulverfahrens.* Vf. gibt eine Anzahl Analysen von *Abwässern* und Abflüssen der Faulkammern bei verschiedener Häufigkeit der Entleerung und kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: Bei 6tägigem Aufenthalt im Faulraum werden die festen Teile in Käseereiabwasser verflüssigt und zers., die organische Substanz vermindert sich um 60—65%. Infolge des V. vieler Milchsäurebildner und der hierdurch bewirkten Schädigung der Fäulnisbakterien müssen Abwässer aus Käseereien viel länger im Faulraum bleiben als andere. Die Fäulnis beginnt erst, wenn aller Zucker in Milchsäure verwandelt ist. Nach 6 Tagen erhält man gleichmäßigen Abfluß ohne faulen Geruch. Kann man den Abfluß nicht in einen Fluß leiten, oder ist der Faulraum nur klein, so müssen Kiesbettungen angewandt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 400—3. Juni. Cristobal, Canal Zone.) PINNER.

Edward Divers, *Eine Abänderung von Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses.* Ausführlichere Darlegung der Ansicht des Vfs. als früher (Chem. News 103. 205; C. 1911. I. 1894; dort muß in der vierten Zeile die Formel der Nitrososulfosäure HNSO_4 , statt HNSN_4 , heißen). Die hauptsächliche Abänderung der Theorie des Vfs.

gegenüber der von RASCHIG bildet die Annahme nur eines einzigen Zwischenprod. $H_2N_2SO_6$ Nitroxyschwefelsäure, statt zweier von RASCHIG, Nitrososulfosäure, $HNSO_4$, und Nitrosisulfosäure, H_2NSO_5 . (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 594—603. 31/5.; 727—28. 30/6.; 786. 15/7. [1/5.*] London.)

BLOCH.

C. Richard Böhm, *Die seltenen Erden mit besonderer Berücksichtigung der Thoriumindustrie*. Vortrag über die Geschichte der seltenen Erden, ihre Radioaktivität, sowie die industrielle Verwendung von Thoriumpräparaten. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1203—9. 30/6. [17/3.*] Berlin.)

BLOCH.

Frd. Freise, *Betriebs- und Laboratoriumserfahrungen bei der Aufbereitung von Golderzen, Monazit und Wolframit*. Die Verss. des Vfs. über *Goldaufbereitung* erstrecken sich hauptsächlich auf den Einfluß verschiedener Gemengteile auf die Behandlungsfähigkeit der Golderze in den verschiedenen chemischen Prozessen, während die Verss. über Aufbereitung von Monazit u. Wolframit fast ausschließlich physikalische Methoden zum Gegenstand haben. — *Goldaufbereitung*. An Proben von Alluvialfreigold, goldführenden Kiesen (Pyrite und Arsenkiese) und Goldquarzen wurde das Verhalten des Goldes bei Amalgamation, Chloration, Cyanidverf., Behandlung mit Thiosulfaten und mit Brom studiert. — Um zu erfahren, welche Prozentsätze des Edelmetalls bei den verschiedenen Beimengungen sich in Quecksilber auflösen, wurden kleine, 0,6 mm starke Bleche 24 Stdn. bis 20 Tage unter reinem Hg gehalten und letzteres analysiert. Die Verss. ergaben, daß die Löslichkeit des Goldes in Hg innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen (25—50°) sehr gering ist und praktisch wohl vernachlässigt werden kann. Die Art der legierten Metalle scheint ohne Einfluß zu sein, mit Ausnahme der Gold-Palladium-Legierungen, bei denen die Löslichkeit mit dem Gehalt an Pd steigt. Verss. über die Benetzbarkeit von Golderzen durch Hg ergaben, daß dem mit Pd legierten Gold ein anscheinend mit dem Pd-Gehalt wachsender Widerstand gegen Benetztwerden durch Hg eigen ist; Palladium spielt demnach eine ähnliche Rolle wie Tellur und Wismut; Silber verhält sich anscheinend entgegengesetzt, also das „Gefangenwerden“ begünstigend.

Bei Verss. über die Chloration palladiumhaltiger Golderze ergaben sich bedeutende Verluste an Au, wahrscheinlich weil das freie Cl an der Oberfläche der Metallteilchen eine einhüllende Schicht von Palladiumchlorid bildet, die das Gold der Chlorierung entzieht. Es erscheint demnach bei allen Au- u. Pd-enthaltenden Erzen ratsam, dem Chlorieren ein Rösten unter Kochsalzbeigabe vorausgehen zu lassen, selbst dann, wenn ein solcher vorbereitender Prozeß nicht durch Ggw. von durch Cl angreifbaren Schwefel-, Arsen- und Antimonverbb. geboten ist. — Die Verss. auf dem Gebiet des Cyanidprozesses hatten hauptsächlich die Angreifbarkeit einer Reihe von Gold-Palladium-Legierungen durch Cyankaliumlsgg. verschiedener Konzentration zum Gegenstand. Wie Au u. Ag wird auch *Palladium* von KCN gelöst, jedoch erheblich langsamer, vermutlich nach der Gleichung: $Pd + 6KCN + 2H_2O + O_2 = K_2Pd(CN)_6 + KOH$. Die Angreifbarkeit nimmt bis zu einer Konzentration der Lsg. von 1,5% KCN rasch zu, wird aber in konzentrierteren Lsgg. nur unwesentlich stärker. Von Gehalten über 15% Pd ab sind die Gold-Palladium-Legierungen erheblich widerstandsfähiger gegen KCN-Lsgg., und die Unangreifbarkeit durch KCN nimmt mit dem Pd-Gehalt zu. — Anm. Zur *elektrolytischen Scheidung von Gold und Palladium* verwendet man CLASSENSche Schalen aus Platin mit 10% Ir, als Anoden rotierende, polierte Scheiben aus demselben Material. Versuchsbedingungen: Flüssigkeitstemp. 60—65° für Pd, $n_D^{100} = 0,06$ Amp., Spannung = 1,0—1,3 Volt für Pd, Temp. 25°, $n_D^{100} = 0,5$ —0,8 Amp., Spannung = 3,2—4,1 Volt für Au. Der Palladiumnd. ist fest, dicht, glänzend,

silberähnlich. — Die Lösungsfähigkeit von Ammoniumthiosulfat lsgg. für Au ist ca. 4-mal stärker als die des Natriumthiosulfats; Konzentration der Lsg. und Temp. sind dabei von kaum nennenswertem Einfluß. — Aus einem Gemenge von Arsenkies u. Schwefelkies mit Spuren von Cu u. 345 g sehr fein verteiltem Au per Tonne, aus dem durch Waschen nur 20—23 g Gold per Tonne zu erhalten waren, ließen sich nach dem Zerkleinern und völligem Rösten mittels 12—15 g Brom pro 20 kg 86,23% des Goldgehalts gewinnen.

Die Verss. über *Monazitaufbereitung*, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, erstreckten sich auf folgende Arbeitsweisen: Trennung nach der Bruchform, nach der Verschiedenheit des Reibungswinkels, nach der verschiedenen Härte (Prozeß von WITT), nach der magnetischen Erregbarkeit, nach der Verschiedenheit der Adhäsion an Ölen (ELMOREScher Prozeß) und nach der verschiedenen Angreifbarkeit durch SS. Die Sonderung wird durch die feine Verteilung der den Seifeninhalt bildenden Mineralien sehr erschwert. — Vf. hat folgende Begleitminerale in Monazitlagerstätten festgestellt: Quarz, Bergkrystall, Rauchtropas, Amethyst, Eisenkiesel, Prasem, Chalcedon, Pyrit, Magnetkies, Magneteisen, Eisenglanz, Titaneisen, Rutil, Titanit, Anatas, Rubin, Beryll, Chrysoberyll, Flußspat, Topas, Turmalin, Axinit, Fluorapatit, Cordierit, Sillimanit, Andalusit, Zirkon, Pleonast, edler Spinell, Cyanit, Vesuvian, Pistazit, Granat, Hessonit, Almandin, Pyrop, Olivin, Amphibol, Biotit, Muscovit, Gold, Zinnstein, Wolframit, Xenotim, Thorit, Orangit, Euxenit, Äschynit, Pyrochlor, Samarskit, Fergusonit. Zu den ständigen Begleitern des Monazits sind zu rechnen: Turmalin, Olivin, Augit, Hornblende, Granat, Rutil, Zirkon, Titaneisen, Magneteisen. — Zur Aufbereitung von *Wolframit* ließ sich die Verschiedenheit der Bruchform unter Zuhilfenahme des Reibungswinkels verwenden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 243—50. 6/5. 257—63. 13/5. 272—76. 20/5. 284—89. 27/5. Frankfurt a. M.)
HÖHN.

Felix Ehrlich, *Die technische Verwendung der Nichtzuckerstoffe der Rübe*. Vf. behandelt die Verwertungsmöglichkeiten der Pektinstoffe der Rübe, die verschiedenen Verwendungsarten der Melasse, ferner die Darst. von Pottasche und Natriumcyanid aus den Endlaugen der Strontianenzuckerung, schließlich die Gewinnung organisch-chemischer Prodd. aus der Melasse, besonders die Gewinnung und Verwendung des Betains. (Chem.-Ztg. 35. 661—63. 20/6. [1/6.*] Breslau.)
PINNER.

Henry Leffmann und Charles H. La Wall, *Schweflige Säure in Handelsgelatine*. Die Best. geschah so, daß eine bestimmte Menge in W. gel., mit Phosphorsäure im CO₂-Strom destilliert, das Destillat in überschüssiger Jodlsg. aufgefangen und die schweflige S. als BaSO₄ gewogen wurde. Nach den untersuchten Proben kann die Menge SO₂ so niedrig gehalten werden, daß sie vernachlässigt werden kann. Von 86 Proben einer Fabrik enthielten nur zwei mehr als 0,00005 Tle., 18 enthielten nur Spuren, die meisten anderen weniger als 0,00001 Tle. 2 Proben von schlechtem Aussehen u. Geruch enthielten 0,000305 u. 0,000331 Tle. SO₂. Überraschenderweise wurden in Proben von speziell für bakteriologische Zwecke eingeführter Gelatine 0,000265 und 0,000835 Tle. SO₂ aufgefunden, so daß es nötig erscheint, für bakteriologische Zwecke eine Grenze festzusetzen. Gelatine von niedrigem SO₂-Gehalt kann leicht Bakterien aufnehmen, ist also für bakteriologische Zwecke zu sterilisieren. (The Analyst 36. 271—72. Juni. Philadelphia.)
BLOCH.

Henry Louis, *Die Zurichtung von Kohle für den Markt*. An Hand zahlreicher Abbildungen werden die verschiedenen Verff. zur Aufbereitung von Kohle (Reini-

gung u. Scheidung nach Größe) besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 662—72. 15/6. [19/1.*]) RÜHLE.

H. Laurain und Sainte-Claire Deville, *Die Teerkondensation in den Gaswerken*. Es werden die Grundsätze besprochen, nach denen der Betrieb eines Gaswerks eingerichtet werden muß, um insbesondere ein möglichst naphthalinfreies Gas zu erhalten. Einzelheiten im Original. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 193—99. 18/6. Paris. Vortrag auf dem 38. Kongreß d. Société technique de l'Industrie du Gaz en France, Marseille. 22.—25. Mai.) LEIMBACH.

Alexandre Bayer und Léonce Fabre, *Die Destillation des trockenen Schlammes der Abwässer mit Rücksicht auf die Leuchtgasfabrikation*. Es werden die Erfahrungen mitgeteilt, welche die Stadt Brünn mit der Verwendung des getrockneten Schlammes ihrer Abwässer zur Fabrikation von Leuchtgas gemacht hat. Der Schlamm wird auf rein mechanischem Wege in kontinuierlichem Betrieb als teigige M. gewonnen, aus der 25% trockener Substanz in kleinen Blättchen resultieren. Zum Trocknen von 100 kg Schlamm braucht man 2 kg billiger Steinkohle. Der trockene Schlamm wird destilliert und liefert außer 52,63% Koks pro 100 kg mindestens 23 cbm gutes Leuchtgas (0,5% CO₂, 11,2—12,4% Acetylen, Benzol etc., 1,5—1,6% O₂, 11,0 bis 11,2% CO, 43,4—44,5% H₂, 21,9—23,8% Methan, 7,9—8,7% N₂) und 0,75 kg Ammoniak. Die Verwendung des trockenen Schlammes zur Herst. von Leuchtgas u. Ammoniak amortisiert fast vollständig die städtischen Abwässerreinigungsanlagen u. löst vollständig die Frage nach der Unschädlichmachung des Abwasserschlammes. Die vom Schlamm abfließenden Wässer sind klar und sind nun auch auf biologischem Wege leicht zu reinigen. Es wird berechnet, daß bei Einführung dieses Verf. in allen Städten Frankreichs mit über 15000 Einwohner insgesamt täglich ca. 1 Million cbm Gas und 45000 kg Ammoniak oder 170000 kg Ammoniumsulfat mit einem Gesamtwert von 210000 Francs gewonnen wurden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 200—5. 18/6. Brünn. Städt. Gaswerk. Marseille. Gaswerk. Vortrag auf dem 38. Kongreß der Société technique de l'Industrie du Gaz en France, Marseille, 22.—25. Mai.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 237270 vom 11/3. 1910. [3/8. 1911].

Frank Burnett Dick, Lyndhurst (Engl.), *Verfahren zur Vorbereitung für die Aufbereitung oxydischer Kupfererze mittels sogenannter Schwimmverfahren durch Erhitzen des Erzes und nachheriger Zuführung eines Reduktionsmittels*, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung bis auf Temp. gesteigert wird, die beträchtlich über derjenigen liegen, bei der die Reduktion bereits möglich ist, und daß das Erz, während es diese höhere Temp. besitzt, mit dem Reduktionsmittel in Berührung gebracht wird. Hierbei erhält das reduzierte Erz glänzende metallische Oberflächen, so daß das Trennmittel besser anhaftet.

Kl. 12i. Nr. 237164 vom 10/12. 1909. [29/7. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung wasserfreier Hydrosulfite*. Beim Entwässern der Hydrosulfite im Vakuum (vgl. Pat. 138315; C. 1903. I. 303) kann man nach erfolgtem Trocknen das Vakuum

durch Einströmenlassen von Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen aufheben, wenn man diese zuvor trocknet.

Kl. 12i. Nr. 237165 vom 28/12. 1909. [29/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220718 vom 5/12. 1908; C. 1910. I. 1563.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von haltbaren krystallwasserfreien Hydrosulfiten*. Es wurde gefunden, daß man mittels des Trocknungsprozesses auch ohne besondere Zusätze gegen Oxydation beständige Prodd. erhalten kann, wenn man das Trocknen so leitet, daß sich dabei ein Teil des Hydrosulfits zersetzt. Die bei der Zers. entstehenden Salze schützen dann offenbar den übrigen Teil des Hydrosulfits vor der Einw. der Luft. Es genügt schon, wenn ein verhältnismäßig kleiner Teil des Hydrosulfits, z. B. 8 bis 10%, zers. ist. Um diese Zers. herbeizuführen, kann man z. B. derart verfahren, daß man anfangs bei nicht besonders hohem Vakuum arbeitet, oder daß man längere Zeit auf höhere Temp. erhitzt, oder daß man einen höher erhitzten inerten Gasstrom überleitet usw.

Kl. 12i. Nr. 237231 vom 5/1. 1911. [2/8. 1911].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten* oder künstlichen *Zeolithen* in harter, grober, opalartiger Form, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schmelzen aus Tonerdemineralien oder Tonerdesilicaten oder Aluminaten mit Alkalisilicat oder mit Alkali oder Alkalicarbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzhaltigem Gestein mit weniger Alkalisilicat, bezw. Alkali oder Alkalicarbonat und Quarz ausführt, als dem Verf. des Pat. 186630 (C. 1907. II. 756) entspricht, und die erkalteten Schmelzen mit h. W. auszieht. Die molekulare Zus. der Prodd. entspricht ungefähr der Formel 4 Mol. SiO_2 , 1 Mol. Al_2O_3 und 4—5 Mol. Natron (Na_2O).

Kl. 12i. Nr. 237232 vom 25/10. 1910. [4/8. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233383 vom 29/5. 1910; C. 1911. I. 1261.)

Georg Kaßner, Münster i. W., *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft mit Hilfe von Alkalimanganat oder -permanganat*. Das nach dem Verf. des Hauptpatents verwendete Alkalimetaplast wird ganz oder teilweise durch die Oxyde oder durch Alkaliverbb. der Oxyde von Zinn, Zirkon, Antimon, Titan oder analog wirkenden anderen Metallen ersetzt.

Kl. 12i. Nr. 237283 vom 30/9. 1910. [4/8. 1911].

Willibald Näher, Karlsruhe, und **Karl Müller**, Bretten, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem mit Koks gefüllten, auf etwa 1000° erhitzten und evakuierten Generator überhitzten Wasserdampf einbläst und das entstehende Wassergas, mit überhitztem Wasserdampf gemischt, über eine auf etwa 800° erhitzte, aus Rhodium- oder Palladiumasbest bestehende Kontaktmasse leitet, worauf man den Wasserstoff von der ihm beigemischten Kohlensäure in bekannter Weise trennt.

Kl. 12o. Nr. 237210 vom 25/3. 1910. [2/8. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von gefärbten acidylierten Cellulosederivaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodd., wie Hydro- oder Oxy-cellulose, in gefärbtem Zustande der Acidylierung unterwirft. Als geeignet erweisen sich solche Farbstoffe, die gegen die bei der Acidylierung verwendeten sauren Reagenzien beständig sind. Von diesen Farbstoffen sind z. B. zu erwähnen die

Algofarben, die Indanthrenfarben, Schwefelfarbstoffe etc. Für Rot eignet sich z. B. Algolrot, Helindonscharlach, Rosanthren, Diazobrillantscharlach; für Blau: Algol- und Indanthrenblau; für Grün: Katigenbrillantgrün; für Violett: Katigenviolett oder Diazoindigoblau; für Schwarz: Katigenschwarz oder Immedialschwarz etc. — Die Acidylisierung wird nach den üblichen Methoden ausgeführt unter Verwendung der verschiedenen Hilfsmittel. Die gefärbten Acidylisierungsprodd. lösen sich je nachdem bei dem Prozeß zu klaren, gefärbten Lsgg. auf, die man direkt weiterverarbeiten kann, oder aus denen dann die gefärbten Gebilde in üblicher Weise isoliert und auf Folien, Films etc. verarbeitet werden.

Kl. 12. Nr. 237261 vom 22/9. 1907. [2/8. 1911].

Sophie Lyncke geb. Kirchhoff, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Alkalicelluloseanthogenat in pulverförmigem, wasserlöslichem und haltbarem Zustande aus rohem Alkalicelluloseanthogenat*. Es wird das Rohprod. ohne vorherigen Zusatz von W. mit einem A., vorzugsweise Äthylalkohol, durchknetet, bis die M. eine kleinkrümelige Beschaffenheit angenommen hat und beim Trocknen in Pulver zerfällt. Dem A. kann etwas S. zugesetzt werden. So können beispielsweise Essigsäure, Milchsäure oder Weinsäure angewendet werden, um die Reinigung zu unterstützen.

Kl. 12q. Nr. 237211 vom 2/6. 1909. [2/8. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236196 vom 28/6. 1908; C. 1911. II. 318.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Salicylosalicylsäure*. Die Überführung der Acidylsalicylsäuren in Acidylsalicylosalicylsäuren findet auch ohne äußere Wärmezufuhr statt, wenn man die Acidylsalicylsäuren mit tertiären Basen längere Zeit stehen läßt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylsalicylosalicylsäure*, F. 158°, aus Acetylsalicylsäure und Pyridin, sowie von *Äthylcarbonylsalicylosalicylsäure*, F. 122°, aus *Äthylcarbonylsalicylsäure* und Dimethylanilin oder Pyridin.

Kl. 12q. Nr. 237395 vom 3/2. 1907. [2/8. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von im Arylrest durch die Amino- oder Alkylaminogruppe substituierten Derivaten der 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, bezw. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens*. Es werden Amino-, N-Acidyl- oder N-Alkylaminosubstitutionsprodd. der Arylthioglykol-o-carbonsäuren mit Ätzalkalien erhitzt. — Die aus *Acetaminoanthranilsäure*, $\text{CO}_2\text{H}:\text{NH}_2:\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = 1:2:4$, dargestellte *Acetaminophenylthioglykolsäure*, $\text{CO}_2\text{H}:\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}:\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = 1:2:4$, ist ein gelbliches Pulver. Bei der Einw. von Ätznatron findet oberhalb 130° Kondensation statt. Die *6-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure* läßt sich aus der wss. Lsg. der Schmelze durch unmittelbares Ansäuern mit Essigsäure gewinnen, wodurch sie als krystallinisches graues Pulver gefällt wird. Sie löst sich in überschüssiger Salzsäure in der Wärme, beim Kochen tritt Kohlensäureentw. ein, aus der salzsauren Lsg. läßt sich dann das *6-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen* durch Füllen mit essigsauerm Natrium oder Bicarbonat als krystallinisches Pulver ausfällen. Dieses löst sich in h. W. und krystallisiert beim Erkalten aus. Es ist l. in Alkalihydrat und überschüssiger Mineralsäure. Durch gewisse Oxydationsmittel läßt sich sowohl das Aminooxythionaphthen, als auch die Aminoxythionaphthencarbonsäure in einen aminosubstituierten *Thioindigo* überführen, so z. B. beim Erwärmen in neutraler oder schwach sodaalkal. Lsg. mit Ferricyankalium. Die Alkalischemelze gibt beim Erwärmen mit Chloralhydrat einen blauen Farbstoff. — Die aus der Acetaminophenylthioglykolsäure gewonnene *4-Aminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure* läßt sich mit Dimethylsulfat methylieren;

das aus dem rohen Methylierungsprod. erhaltene methylierte 6-Aminoxythionaphthen bildet ein graubraunes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, löst sich schwerer in SS. als die freie Aminoverb., ist ll. in A., Ä. u. Eg., sowie in Ätzalkalien, aus welcher Lsg. bei Zusatz von Oxydationsmitteln ein rotbrauner Farbstoff gefällt wird, der in der Küpe Baumwolle und Wolle in rötlichen Tönen anfärbt, als der aus nicht-methyliertem 6-Aminoxythionaphthen erhaltene Farbstoff. — Man erhält aus der ein dichtes krystallinisches Pulver darstellenden *Acet-p-aminophenylthioglykolo-carbonsäure*, $\text{CO}_2\text{H} : \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = 1 : 2 : 5$, beim Erhitzen mit Alkalihydraten auf etwa 180° , Ansäuern der Schmelzslg. mit Essigsäure (oder Isolierung des Natriumsalzes durch Anrühren der Schmelze mit wenig W. und Absaugen, Lösen in W. und Ausfällen mit Essigsäure) die *5-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure*. Diese löst sich in k. Sodalslg. farblos auf; beim Erhitzen erstarrt die Fl. zu einem Brei chinogelber Nüdelchen von *5-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen*; l. in Ä. mit auffallend starker gelbgrünlicher Fluorescenz, in Natronlauge und in Mineralsäuren jedoch farblos ohne Fluorescenz. Bei vorsichtiger Oxydation mit Luft in sodaalkal. Lsg. oder mit Ferricyankalium in soda-, bezw. bicarbonathaltiger Lsg. erhält man *p,p-Diaminothioindigo* in schwarzen Flocken ausgeschieden; dieser färbt Wolle und Baumwolle in der Küpe in graublauen Tönen an.

Kl. 18b. Nr. 237285 vom 26/9. 1907. [4/8. 1911].

Ampère-Gesellschaft m. b. H., Berlin, und Erich Müller, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von Ferrowolfram aus Scheelit im elektrischen Ofen*. Es wird Schwefeleisen als eisenhaltiger und gleichzeitig den Kalk bindender Zuschlag verwendet.

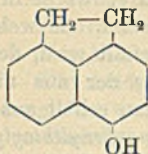
Kl. 22e. Nr. 237199 vom 9/10. 1908. [29/7. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe*, darin bestehend, daß man die Derivate der im Benzolkern halogenisierten *Isatine*, in denen das α -Ketonsauerstoffatom durch leicht bewegliche Reste, wie Halogen, Schwefel, Arylido-, Alkoxyrest, ersetzt ist, mit α -Naphthol, α -Anthrol und ihren in Orthostellung nichtsubstituierten Abkömmlingen kondensiert. — Der Farbstoff aus *Dibromisatinchlorid* und α -Naphthol bildet ein blaues, krystallinisches Pulver, in Bzl. mit reinblauer, in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe l. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine hellgelbe Küpe, aus welcher Baumwolle gelb angefärbt wird; beim Vergrünen erhält man klare u. sehr echte rotstichigblaue Töne. — Ersetzt man das α -Naphthol durch *p-Äthoxy- α -naphthol*, so erhält man ein klareres und blauerer Prod. Aus α -Anthrol erhält man einen Farbstoff, der ein dunkelblaues, krystallinisches Pulver darstellt, in Bzl. grünblau, in Schwefelsäure olive l. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine tiefgelbe Küpe, aus welcher Baumwolle in orangegelben Tönen angefärbt wird, die beim Vergrünen in tiefe grünstichigblaue Nuancen von hervorragender Echtheit übergehen. — *Dichlorisatinchlorid* liefert mit α -Anthrol einen Farbstoff, der weniger klar färbt als das Dibromderivat; *7-Brom-5-methylisatinchlorid* (aus 7-Brom-5-methylisatin, F. 181°) vereinigt sich mit α -Anthrol zu einem Farbstoff, der dem entsprechenden aus Dibromisatin erhältlichen in Nuance und Eigenschaften sehr nahe steht. *Tribromisatin* (F. 251—252°) liefert ähnliche Prodd.

Kl. 22e. Nr. 237266 vom 29/10. 1909. [2/8. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe*. Man gelangt zu wertvollen blaugrauen, blauen bis grünen indigoiden Farbstoffen, wenn man *4-Oxyacenaphthen* (s. nebensteh. Formel) und seine in o-Stellung zur OH-Gruppe nicht substituierten Abkömmlinge mit

Isatin-, bezw. Naphthisatinderivaten oder ihren Substitutionsprodd. kondensiert, in denen das α -Ketonsauerstoffatom durch leicht bewegliche Reste, wie Halogen, Schwefel, Aminrest, Alkoxyrest, ersetzt ist. — Der Farbstoff aus 4-Oxyacenaphthen u. α -Isatinanilid in Ggw. von Piperidin dargestellte Farbstoff bildet ein blauschwarzes Krystallpulver, in Bzl. wl. mit blaugrauer Farbe; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist braunolive.



Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine braungelbe Küpe, aus welcher Baumwolle in echten, blaugrauen Tönen angefärbt wird. — Der Farbstoff aus Dibromisatinchlorid und 4-Oxyacenaphthen dargestellte Farbstoff liefert eine hellgelbe Küpe, aus welcher Baumwolle in echten, klaren, blauen Tönen angefärbt wird. — Der aus Brom- β -naphthisatinchlorid dargestellte Farbstoff gibt eine gelbbraune Hydrosulfitküpe, die Baumwolle in orangegelben, nach dem Oxydieren blautichig, grünen, echten Tönen anfärbt. — Das angewendete 4-Oxyacenaphthen, welches z. B. aus 4-Aminoacenaphthen durch Diazotieren und Umkochen erhalten werden kann, bildet, aus Bzl. umkrystallisiert, farblose Nadelchen, F. 126°, Kp.₄₀ 221°.

Kl. 29 a. Nr. 237200 vom 12/12. 1909. [2/8. 1911].

Rudolf Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden*. Das auf der Spinnspule naß vorbehandelte Garn wird in dem gleichen Arbeitsgang gezwirnt, auf einer Trockentrommel getrocknet und aufgespult oder aufgehäpelt, wobei der richtige Fadenlauf durch Reinigungswalzen hinter der Einführungs- und Abnehmerwalze gesichert werden kann.

Kl. 39 b. Nr. 237151 vom 16/7. 1908. [29/7. 1911].

Gustav Bonwitt, Berlin, *Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Filmen aus Celluloseacetat*. Auf endlose Bänder gegossene Acetylcelluloselsgg. werden mit Fällungsflüssigkeiten in Berührung gebracht. Um einen durchscheinenden Film zu erhalten, befindet sich die Gießmasse im Fällungsbad unter stetiger Spannung.

Kl. 78 r. Nr. 237173 vom 17/8. 1909. [31/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 231595 vom 6/4. 1909; C. 1911. I. 855.)

Treibacher Chemische Werke, G. m. b. H., Treibach (Kärnten), *Pyrophore Masse*. Die Herst. kann auch in der Weise erfolgen, daß man den kleinstückigen Metallegierungen sauerstoffabgebende Körper, insbesondere Oxyde, wie Ceroyd, Eisenoxyd, in begrenzter Menge und in sehr feiner Verteilung beimengt und vor und nach dem Pressen oder nur nach dem Pressen der Formstücke erhitzt. Oder man oxydiert die kleinen Teilchen durch langes Liegenlassen an der Luft oder schneller durch gelindes Erwärmen in sauerstoffhaltigen oder sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gasen an und preßt nachher und erhitzt die Preßstücke in Abwesenheit von Oxydationsmitteln. Selbst das nicht erhitzte Formstück stellt schon ein für manche Zwecke genügend pyrophores Material dar.

Kl. 80 b. Nr. 237268 vom 28/8. 1909. [2/8. 1911].

Aldus C. Higgins und George N. Jeppson, Worcester (Mass., V. St. A.), *Verfahren zur Reinigung geschmolzener Tonerde in Körnerform*. Die Körner werden mit Alkali behandelt. Die Alkalilauge wirkt lösend auf die nicht oder teilweise geschmolzenen Materialien.