Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 8.

23. August.

Apparate.

S. R. Williams, Ein neuer Typus einer Quecksilberluftpumpe. Durch ein Röhrensystem bewegt sich eine endlose Kette, an der eine größere Anzahl von Eimerchen befestigt ist. Diese Eimerchen treten, mit Hg gefüllt, in den zu evakuierenden Raum ein, werden hier durch Umkippen entleert und nehmen nun die Luft mit hinaus, wobei das Hg als Sperrflüssigkeit dient. (Amer. Journ. Science, Sillman [4] 32. 13—16. Juli. [März 1910.] Oberlin. Ohio. Physik. Lab. des Oberlin College.)

Ralph L. von Klemperer, Einige Anwendungen des Interferometers. Vf. hat mit dem tragbaren Interferometer für Gas und Fll. Unterss. über die Best. von CO₂, Knallgas, Methan und H in Luft ausgeführt, wobei gute Resultate erzielt wurden. (Chem.-Ztg. 35. 557—58. 25/5. Jena. Techn.-chem. Univ.-Lab.) Alefeld.

Robert Behrend, Über ein einfaches Rückschlagventil für Wasserstrahlpumpen. Im etwa 10 mm weiten, am Ende verjüngten Glasrohr a steckt ein zweites b, durch ein Stück Kautschukschlauch so befestigt, daß dieser nach innen etwas über das Ende von b hinausragt. Im so gebildeten Hohlraum bewegt sich mit geringem Spielraum ein durch seine ausgezogenen Enden geführtes kurzes Glasrohr, welches beim Zurücksteigen des W. gegen den Schlauch gedrückt wird und diesen verschließt. Das sehr einfache, gesetzlich geschützte Ventil zeigt Fig. 11. (Chem.-Ztg. 35. 807. 22/7. Organ. chem. Lab. Techn. Hochschule Hannover.)

Paul Poetschke, Die Bestimmung der Gesamttrockensubstanz in Milch. Vf. beschreibt ein nur wenig Fl. beanspruchendes Lactometer (Fig. 12) zur Ermittlung der D. und eine graduierte Pipette, welche gestattet, bei bekannter D. die

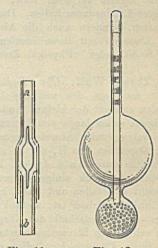


Fig. 11. Fig. 12.

zur Trockensubstanzbest. nötigen 5 g volumetrisch abzumessen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 405-8. Juni. New York City. LEDERLE Lab.) PINNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ernst Cohen, Hundert Jahre in der Molekularwelt. Historischer Überblick über die Entwicklung der Molekulartheorie seit Avogadro. Der Abhandlung ist XV. 2.

eine Reihe Porträts berühmter Forscher, sowie ein Faksimile eines Manuskriptabschnittes Avogados beigegeben. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 485—96. 1/7. [21/4.*] Vortrag, gehalten zu Groningen in der 13. Versammlung holländischer Naturforscher und Ärzte.)

Sackur.

A. Van den Broek, Das Mendelejewsche kubische periodische System der Elemente und die Einordnung der Radioelemente in dieses System. Es wird versucht, die Elemente nach einem kubischen System zu ordnen, das aus fünf großen Perioden von je drei kleinen mit je acht Elementen besteht, also einen Körper fünf Stellen hoch, drei Stellen tief und acht Stellen breit bildet, in das sich die Edelgase, die Radioelemente und die neuen seltenen Erden zwangslos einordnen lassen - ein System, auf das MENDELEJEW selbst in seiner klassischen Abhandlung mehrfach hingewiesen hat. Es hat zwei Perioden konstanter Größe, konstante mittlere Differenzen, eine bestimmte Zahl der möglichen Elemente und bestimmte ideale Atomgewichte, von denen die wirklichen periodische Abweichungen zeigen, deren algebraische Summe sehr nahe Null ist. Die idealen Atomgewichte stimmen gut zur PROUTschen Hypothese u. ebenso zu den aus der Größe u. der Zahl der von den Radioelementen ausgestoßenen a-Teilchen abzuleitenden Folgerungen und kann die jetzt bekannten a-strahlenden Elemente ohne weitere Hypothese aufnehmen; allerdings sind noch zwei weitere Reihen zu erwarten. Daß in der zweiten u. dritten großen Periode radioaktive Stellen nicht bekannt sind, läßt sich entweder so erklären, daß diese Stellen mit den von LENARD (Naturw. Rundsch. 25. 614) in der Sonne postulierten Reihen auszufüllen sind, oder damit, daß diese Elemente bereits verfallen sind, da nur Radioelemente von hohem Atomgewicht längere Lebensdauer haben. Das kubische System macht nicht nur die Verwandtschaften, sondern auch die Abweichungen verständlich. Nach ihm ordnen sich die Elemente mit ihren idealen und wirklichen Atomgewichten wie die Tabelle auf S. 503 zeigt. (Physikal. Ztschr. 12. 490-97. 15/6. [16/4.].)

Theod. Wulf, Über Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der Körper. Geht man von den von der Atomgewichtskommission für 1911 veröffentlichten Zahlen aus mit der kleinen Änderung von 4 für He statt 3,99, so lassen sich, wie übrigens schon lange von RYDBERG bemerkt ist, alle bekannten Atomgewichte, bis auf einige wenige Abweichungen, die auch im periodischen System Härten zeigen, und abgesehen von H, der ja auch im periodischen System ganz außerhalb liegt, darstellen durch 4n u. 4n-1. Da die Stoffe der Uranradiumfamilie, der Thoriumfamilie und noch einige andere durch Abschleudern von α-Teilchen vom Atomgewicht 4 zerfallen und dabei in einen Stoff übergehen, dessen Atomgewicht um 4 Einheiten kleiner ist, stellt Vf. die Hypothese auf, daß die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Körper ist und alle Elemente durch Atomzerfall aus den schwersten Elementen entstanden sind. Eine Zusammenstellung der Elemente mit ihren Atomgewichten zeigt bei verhältnismäßig wenigen Lücken, bis auf die oben erwähnten Abweichungen, sehr gute Übereinstimmung mit den postulierten Gewichten, insbesondere bei den leichteren, genauer bestimmten Elementen. Nach dieser Hypothese erklärt sich die verschiedene Häufigkeit der verschiedenen Elemente einfach mit ihrer verschiedenen Lebensdauer. (Physikal. Ztschr. 12. 497 bis 500. 15/6. [24/4.] Valkenburg [Holland].)

Albert Colson, Die gelöste Molekel und die van't Hoffsche Hypothese. Da Zinksulfat bei der Fällung durch Ba(OH), nicht Zn(OH), sondern ein basisches Salz SO₄(Zn·O·Zn·OH), liefert, und da sich das Chromsulfat in vielen chemischen Beziehungen anomal verhält, wird die Hypothese aufgestellt, daß die gelösten Parti-

Draw .		A STATE OF THE PARTY OF	100		12			= 1		8 H		1.1
	100	5.47	M 40	7 2,9	101,	3,4	26,9	6; -	a see a	91 ;	1 H 0	1 .:
VIII	ca	15,0 15,0	503	65,3 Br 3, 75	98;	118	3; 1	14	J. T.	101	207 hEn	245
	1	18;		26; 82,	,	114;	13(AkB 162;		210; 22	
	, (17)	2	20,		6,0		90	1		¥,0,	D 64	350
T	07	32.0	3; 5	79,2	3: 9	1 .0	127,	44;	n 5	18	A 213	23
Δ		16	4	80.08	00	11	28;	1); T	192	B 22(240;
	1	16	- ro	150	210	12		-	160	7.0	7h 206 2	
2(5)	(00	40	51,06	96	30,1		0,5	1 1	distance of	T8	91	Jo 30,5
Α.	62	4,0 P	9	A8 74	94;	15	; 12	142	Tut.	0; 1	215 Th	8; 2
808	1	4; 1	4	78		10;	126		58;	19	1 06;	23
303		21	E E	10	9,6	1 -	- 6	3 I	FT	74	H 63	<u>₹</u>
7.		0 1 28,3	1, 48	72,5	96	6,70	1119	10;	dolela	3, 1	C C C 215	232
II	2	12 S	4	16.6	95	100	24;	+4	国	81	30; Ra	36;
	1	C 12;	Dint.	60;	有图表	Ag 108	-	No.	Gd,		Th(204	da e
10074	63	-	Se 44,1	6	89,0		48 T	i [Homes	3Ak	2 0	RTh 28,4
H.	2	1,0 A1	42;	3.57 Ga 69	:00	1,5	H	138	He .	186	200, Г.Б.	4; 2
	1	0, 1		8; 6		90;	122		d., 54;		218	23
		<u> </u>	Sa 1,) ič	96	17		372	57	120	田宮	14°
	(3)	34.3	; 40	89,68	; 87	THE P	1	137		L; 1	7,2 F	226 226
П	62	9,1 A.	. 04	3; 5	88	1	120;	36;	0.8	18	Ra Ra 16;	232;
	1	Be 8;	11 M	Z	nurse:	104	terrai	18	Gd, 152	efrefe	200 200 2	
	(00	0	39,1	ā	5,45	2	5	32,8		AKX	2 88	1'hX 224
T	62	Na 23	38;	8,97	6; 8	106,	8	4; 1	1 C	182	195, Bi	30;
	1	i 6,6		1, 5	α̈́)	32;	H	13	50. 16.		t 38;	24
1000	200	19	70,	2.8	700	7 🗎		170	AH H	8	12 12	13 E
	(63	20,2	330	12. 1	; 82	5,9	1	130	, ,	AkE 30;	3,1	RaE
0	27	0,0 N.O.	36	55,8	84	10	16;	32;	D)	187	12; 19	228
	1-	He 4;		Fe 52;	-	185	1		Eu 148		196 196 2	
			3	- 63	60	1	2	3	1 2	3	- 63	8
783	Day.			oraces o	THE ST				MAN TO SERVICE STATE OF THE PARTY OF THE PAR		24.50	
935	hart.	-							and the			
THE REAL				BOUTE CO			# 1 Co		TORIO (F		THE RE	
de la	The state of	alls in		budla dan			MINT.				all mile	
		Market and the		No Parks			d real		TOTAL TO		design of	
I		A		В			0		. А		日 35*	
										10-12-2		

keln dieser u. analoger Salze in wss. Lösung Aggregate von chemischen Molekülen sind, die mit den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung im Einklang sind und unabhängig vom Ionisationsgrad durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden können. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 576—83. 20/6. [15/5.].) MEYER.

- J.-H. Russenberger, Über die Ausdehnung der Capillaritätsgesetze auf Fälle, in denen die Elemente des capillaren Systems gegeneinander beweglich sind, eine Ausdehnung, die zugleich ein neues Bild der Erscheinungen des Aufquellens getrockneter Hölzer, der Auflösung von Gummi, Albumin usw. und der wahren Lösungen gibt. Auf die Erscheinungen der Absorption von Fll. durch feste Körper, ihr Aufquellen und ihre Auflösung, die sich gewöhnlich übereinander lagern, lassen sich die Gesetze der Capillarität anwenden, wenn man diese Erscheinungen unabhängig voneinander betrachtet. Nachdem die Absorptionserscheinungen schon früher mit der Capillarität in Verbindung gebracht worden sind, bringt Vf. die Quellungserscheinungen in Zusammenhang mit dem Phänomen, daß zwei Platten, die in eine Fl. eintauchen, sich voneinander zu entfernen suchen. Schließlich sucht Vf., auch eine Beziehung zwischen dem osmotischen Drucke und den capillaren Erscheinungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel aufzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 57—60. [3/7.*].)
- J. Pionchon, Über einen elektrischen Effekt bei der Bewegung eines Metalles in einem Elektrolyten. Wenn zwei Metallelektroden in die Lsg. eines Elektrolyten tauchen, so ändert sich die EMK. der Kette, wenn man die eine Elektrode anstößt oder vibrieren läßt. Bewirkt man die Bewegung der Elektrode in konstanter Weise mit Hilfe einer schwingenden Stimmgabel, so erhält man ein konstantes Potential, das sowohl größer als auch kleiner als das Potential bei ruhenden Elektroden sein kann. Die EMK. einer Daniellkette betrug z. B. 1,0944 u. 1,0940 Volt, wenn die Elektroden in Ruhe waren. Wurde die Cu-Elektrode bewegt, so stieg das Potential auf 1,990, während es bei Bewegung der Zu-Elektrode auf 1,0754 Volt sank. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 47—49. [3/7.*].)

Günther Schulze, Die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen. In einer früheren Abhandlung (Ann. der Physik [4] 34. 657; C. 1911. I. 1536) war gezeigt worden, daß Ventilwrkg. immer dann auftritt, wenn die Anode im Elektrolyten unl. ist und auf ihr eine nicht leitende Schicht und ein Gas sich bildet. Daraus war zu schließen, daß auch in geschmolzenen Salzen Ventilwrkg. auftreten sollte. Diese Folgerung wurde in zahlreichen Fällen bestätigt, und zwar sowohl an Elektroden von Aluminium, wie von Tantal. Die verwendeten Salze, die sämtlich unterhalb 500° schmolzen, wurden in einem Glasrohr im elektrischen Ofen eingeschmolzen und nach der früher beschriebenen Methode auf ihre Maximalspannung untersucht. Die erhaltenen Spannungen sind wesentlich niedriger als in wss. Lsgg. Nimmt man das früher empirisch gefundene Gesetz, daß die Maximalspannung nicht von der Temp., sondern nur von der Ionenkonzentration des Elektrolyten abhängt, als richtig an, so kann man aus den gefundenen Werten den bisher so gut wie unbekannten Dissoziationsgrad der geschmolzenen Salze berechnen und erhält Werte, die plausibel erscheinen und vielleicht in grober Annäherung richtig sind. Bei fast allen verwendeten Salzen beträgt die auf diese Weise berechnete Ionenspaltung 25-50 %. Bei gemischten Salzschmelzen liegt die Maximalspannung zwischen den den Komponenten zukommenden Werten. Aluminium und Tantal verhalten sich sehr ähnlich, doch ist ersteres gegen Spuren von W. sehr empfindlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. SACKUR. 509-14. 1/7. [15/5.] Physik.-techn. Reichsanstalt.)

- G. C. Schmidt, Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. Zu den Verss. diente ein weites Glasrohr, welches einen mit der Erde verbundenen Platinzylinder und einen mit dem Elektrometer verbundenen Pt-Stift konzentrisch enthielt. Das Gefäß konnte mit den zu untersuchenden Dämpfen beschickt, erhitzt und evakuiert werden. Mit diesem App. ergaben zunächst qualitative Vorverss., daß die Dämpfe aller untersuchten organischen Stoffe, mit einziger Ausnahme von Chininsulfat, praktisch Isolatoren sind. Die anorganischen Stoffe teilen sich in zwei Klassen, die Dämpfe der ersten Klasse rufen keinen Spannungsabfall des geladenen Elektroskops hervor, die der zweiten besitzen merkliche Leitfähigkeit. Zur ersten Klasse gehören Jod, Quecksilber, Arsenik, Zinnchlorid, die Quecksilberhaloide, zur zweiten Zinkchlorid, -bromid, -jodid, desgleichen die Cadmium- und Ammoniumhaloide, Eisenchlorid und Aluminiumchlorid. Quantitative Verss. ergaben, daß diese Leitfähigkeit einer zeitlichen Änderung unterworfen ist; bei den Cd-Salzen nimmt sie bis zu einem konstanten Endwert ab, bei den übrigen Salzen dagegen erst zu, durchläuft ein Maximum und erreicht schließlich ebenfalls einen konstanten Endwert. Offenbar ist die Ursache der Ionenbildung in einer chemischen Zers. zu suchen, die jedoch durch Wasserdampf und Sauerstoff nicht beeinflußt wird. Die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit hat wahrscheinlich mehrere Ursachen. Eine von ihnen ist die Anlagerung von ungespaltenen Molekeln an die Ionen. Da die Zeitkurve in ihrer Form von der Größe der angelegten Spannung unabhängig ist, so kann die Verminderung der Beweglichkeit nicht die einzige Ursache der Abnahme sein. Es muß vielmehr auch eine zeitliche Verminderung der Ionenzahl eintreten. Wahrscheinlich treten Umlagerungen der Ionen zu neutralen Molekeln
- ein, z. B. nach der Gleichung: $\operatorname{Cd}^+ + J_2^- = \operatorname{Cd} + J_2$ u. s. f.

 Mit wachsender Spannung nimmt der Endwert der Leitfähigkeit zunächst fast geradlinig zu, bleibt dann eine Zeitlang konstant, und erst bei einer bestimmten EMK., deren Wert von Temp. und Druck abhängt, beginnt die Ionisation durch Ionenstoß, die schließlich zur leuchtenden Entladung führt. Mit wachsender Temp. steigt die Leitfähigkeit stark an. (Ann. der Physik [4] 35. 401–43. 11/7. [2/5.] Münster i. W. Physik. Inst.)
- G. Reboul, Die bei chemischen Reaktionen auftretende Leitfühigkeit. Die meisten Rkk., bei denen Ionisation beobachtet worden ist, sind mit einem Zerreißen von Oberflächen oder mit Temperaturerhöhung verbunden. Um diese Effekte zu vermeiden, untersuchte der Vf. Rkk., die bei gewöhnlicher Temp. verlaufen, nämlich die Einwrkg. von Chlor oder eines Gemisches von Chlor mit einem inerten Gas auf verschiedene Elemente. Alle studierten Rkk. riefen mit genügender Deutlichkeit eine Entladung des Messungsapp. hervor. Mittels Lupe oder Mikroskop ließ sich nachweisen, daß keine dieser Rkk. ohne Oberflächenveränderung der beteiligten Stoffe verlief. Wird Kalium, Natrium oder eines ihrer Amalgame von Chlor angegriffen, so läßt sich eine geringe Leitfähigkeit konstatieren; an der Oberfläche des Metalls bildet sich eine weiße Schicht. Die Rk. ist in diesem wie in anderen Fällen oberflächlich begrenzt. Arsen, Antimon, Selen, Zinn, Jod, geben bei der Einw. von Chlor leichte Elektroskopausschläge; die beobachteten Ladungen sind von der Größenordnung 10-13 Coulomb. Konvektionseffekte sind hierbei nicht ausgeschlossen. Äußerst geringe Ausschläge werden mit Quecksilber, Kupfer und Kupferamalgam erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1660-61. [12/6.*].) BUGGE.
- G. Moreau, Über die korpuskulare Ionisation der Salzdämpfe und die Wiedervereinigung der Ionen einer Flamme. (Vgl. S. 6.) Die Leitfähigkeit eines in einer Flamme verdampften Alkali- oder Erdalkalisalzes, gemessen zwischen zwei Pt-Elek-

troden, steigt beträchtlich, wenn die Kathode mit Kalk bedeckt ist. Ähnlich wirken Baryt und Strontian. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die Korpuskeln, welche das glühende Oxyd in die Flamme sendet, das Salz ionisiert wird. Wendet man als Kathode ein Schiffchen mit Alkalisalz an, so konstatiert man ebenfalls eine Erhöhung der Leitfähigkeit; mit einer Kaliumcarbonatkathode kann man Ströme von mehreren Milliampere beobachten. Alkalisalze senden also auch einen Strom von Korpuskeln aus, der imstande ist, Salzdämpfe zu ionisieren. Die Leitfähigkeit des Salzdampfes ist analog derjenigen eines gewöhnlichen ionisierten Gases: der Strom wächst mit zunehmendem Felde u. strebt cinem Sättigungswert Q zu. Dieser wird aber niemals erreicht, da die Ionisation der Flammengase durch den Stoß der negativen Ionen hinzukommt, und oberhalb eines gewissen Feldes der Strom rapide wächst. Aus dem Sättigungsstrom Q, der mit einer an Salzdampf reichen Flamme beobachtet wird, kann man die Zahl p derjenigen Salzmoleküle berechnen, welche jede Kathodenkorpuskel dissoziieren kann. Es zeigt sich, daß p unabhängig von dem Säureradikal ist und nur je nach dem Metall des verdampften Salzes etwas verschieden ist. Setzt man p für Na-Salze gleich 1, so ergeben sich für die anderen Salze folgende Werte von p. 2(K)1 (Li), 1,2 (Ba), 0,8 (Sr), 0,7 (Ca). Nur das Metall erleidet also Ionisation, und die oben angeführten Zahlen messen demnach die relativen "Zerbrechlichkeiten" der Atome.

Der Wert von p für Na-Salze ändert sich mit der Natur der Kathode, ihrer Temp. und der Erhitzungsdauer. Mit Erdalkalioxyden zeigt die Elektrode eine Ermüdung. Bei einer Kathodentemp. von ca. 1500° abs. war p mit Kalk nicht größer als 20, mit Strontian, Baryt und Natriumcarbonat nicht größer als 10; mit einer Kathode aus Kaliumcarbonat kann p den Wert 25 erreichen. Bei hoher Temp. sind also die Atome der Salzdämpfe leicht dissoziierbar, und es genügt ein kleiner Anstoß, um sie zu ionisieren. — Für den Wiedervereinigungskoeffizienten α wurden mit verschiedenen Kathoden und verschiedenen Salzdämpfen Werte zwischen 5000 und 20000 (elektrostat. Einh.) erhalten. Auf ca. 500 Kollisionen kommt eine Wiedervereinigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1664 bis 1666. [12/6.*].)

M. de Broglie und L. Brizard, Über gewisse Ionisationseffekte von Gasen, die in Gegenwart von nicht radioaktiven Körpern beobachtet werden. Aktivität und Luminescenz des Chininsulfats. Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 136 und 855; C. 1911. 892 und 1671. Nachzutragen ist folgendes: Die durch Chininsulfat erzeugte Leitfähigkeit der Luft nimmt merkbar zu, wenn man den Druck vermindert; besonders groß ist die Zunahme, wenn man sich den Drucken von der Größenordnung eines em Hg nähert. Es handelt sich hierbei nicht nur um einen Einfluß der Luftverminderung auf die Hydratationsgeschwindigkeit, sondern vor allem um eine direkte Einw. des Vakuums auf die Produktion der Ionen. Solange sich das Salz im elektrischen Felde befindet, wird keine Sättigung beobachtet; wohl aber ist Sättigung zu konstatieren, wenn die Substanz außerhalb des elektrischen Feldes gebracht wird. (Le Radium 8. 181—86. Mai. [3/5.].)

A. Righi, Neue Untersuchungen über das Entladungspotential im Magnetfelde. (Vgl. folgendes Ref.) Der Vf. stellte durch Verss. an Vakuumröhren bei hoher Verdünnung fest, welche Umstände auf das Entladungspotential Einfluß haben. Er schließt aus seinen Verss., daß ein Magnetfeld imstande ist, ein Gas zu ionisieren. Dies geschieht hauptsächlich in der Nähe der Kathode; verschiedene Verss. machen es wahrscheinlich, daß auch in größerem Abstand von der Kathode

Magnetoionisation der Luft eintritt. Die Hypothese der Magnetoionisation soll die gewöhnliche Erklärungsweise für die Wrkg. des Feldes auf die Entladungen nicht ersetzen, sondern sie nur unterstützen und vervollständigen. Der exakte Nachweis eines Einflusses des Magnetfeldes auf Elektronen, die sich innerhalb der Atome in geschlossenen Bahnen bewegen, würde auch die Theorien der modernen Physik über die Struktur der Atome experimentell bestätigen. (Le Radium 8. 196—204. Mai. [1/5.].)

- A. Righi, Neue Untersuchungen über das Entladungspotential im Magnetfelde. Bereits an anderer Stelle referiert; vgl. Le Radium 8. 135; C. 1911. I. 1779 und vorhergehendes Referat. (Physikal. Ztschr. 12. 424—39. 1/6. [28/4.].) Bugge.
- J. Stark, Anwendung einer Valenzhypothese auf Erscheinungen der Fluorescenz. Die vom Vf. früher begründete Elektronentheorie der Valenz (Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919) steht in vollem Einklang mit allen neuen Erfahrungen über das Zustandekommen der Fluorescenz und ihre Beeinflussung durch im Molekül benachbarte Gruppen u. benachbarte freie Molekeln. Die Einzelheiten können im Referat nicht wiedergegeben werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 514—17. 1/7. [21/5.] Aachen. Physik. Inst. Technische Hochschule.)
- Fr. Hauser, Wirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf die Selbstaufladung von Polonium und über die Durchdringungsfühigkeit der S-Strahlen. Eine gut isolierte, mit Polonium belegte Platte ladet sich trotz der Aussendung der positiv geladenen α-Teilchen positiv, indem sie nämlich gleichzeitig negative Teilchen, sog. Strahlen, aussendet. Ein Maß für die Zahl der ausgesandten d'Teilchen bildet die positive Selbstaufladegeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von elektrischen Feldern verschiedener Stärke und Richtung. Eine mit einem Poloniumniederschlag versehene Messingplatte wurde, gut isoliert, innerhalb eines auf der Innenseite mit einem geerdeten feinmaschigen Messingdrahtnetz belegten Glasgefäßes von einem kästchenförmigen Auffänger aus Messing umschlossen und mit einem Elektrometer leitend verbunden, während der Auffänger geerdet war; oder auch die Poloniumplatte wurde geerdet, und der Auffänger an das Elektrometer angeschlossen. Bei einzelnen Messungen wurden auch zwei etwas vereinfachte Anordnurgen verwendet. Es wurde nun bei hoher Evakuierung des Glasgefäßes der Gang des Elektrometers verfolgt, wenn der Poloniumplatte eine positive, und ebenso, wenn ihr eine negative Ladung gegeben war, und zwar einmal ohne äußeres Magnetfeld, und zweitens, wenn ein äußeres Magnetfeld erregt war. Endlich wurden die Verss. wiederholt, wenn die Poloniumplatte mit Aluminiumfolie belegt war. Es zeigte sich nun, daß durch ein negatives Potential der polonisierten Platte, wenn ein Magnetfeld nicht wirkt, die Selbstaufladegeschwindigkeit nicht geändert wird, daß also die Zahl der die Platte verlassenden d-Teilchen unabhängig ist, daß bei einem positiven Potential die S-Strablen nach der Platte zurückgezogen und durch das elektrische Feld gebremst u. zur Umkehr gezwungen werden - entsprechend den von LENARD an lichtelektrischen Kathodenstrahlen durchgeführten Beobachtungen —; daß ein radioaktiver Körper bei vollkommener Isolation sich zu dem Potential $\pm E$ spontan aufladet, welches den Werten $\mp \frac{e}{m}$ u. v der hauptsächlich ausgesandten Strahlen gemäß der Gleichung: $e\,E = {}^1\!/_2\,m\,v^2$ ^{ents}pricht; daß $\frac{m v^2}{a}$ für Sekundärstrahlen, die durch das Auftreffen der α -Strahlen auf Messing erzeugt werden, sicher nicht größer ist als für δ-Strahlen; daß die positive Selbstaufladung des Poloniums ohne Magnetfeld entgegengesetzt gleich

der durch die δ -Strahlen fortgeführten negativen Ladung und die negative Selbstaufladung, die bei starken Magnetfeldern, die alle δ -Teilchen zurückbringen, eintritt, sich ebenso zu der von den α -Teilchen fortgeführten positiven Ladung verhält; daß das benutzte Poloniumpräparat rund 60 δ -Teilchen pro α -Teilchen aussandte, und die Zahl der an Messing erzeugten Sekundärstrahlen 17 pro α -Teilchen betrug; daß die Durchdringungsfähigkeit der δ -Strahlen $\frac{1}{1_{11}} - \frac{1}{1_7}$ derjenigen der α -Teilchen ist; daß bei direktem Bedecken der Poloniumplatte mit Aluminiumfolie im Maximum rund 20 Sekundärstrahlen pro α -Teilchen austreten, daß endlich die Zahl der ausgesandten δ -Teilchen vom Luftdruck unabhängig ist. (Physikal. Ztschr. 12. 466—76. 15/6. [25/3.] Physik. Inst. Techn. Hochsch. München.)

T. Krawetz, Über einen möglichen Unterschied zwischen Emissions- und Absorptionsspektren. Stellt man sich das emittierende Molekül als aus einer positiv geladenen Kugel und zwei negativ geladenen Elektronen bestehend vor, so ergeben die Gleichungen für die Verrückungen der Elektronen, wenn äußere Kräfte nicht wirken, zwei Eigenfrequenzen, also ein Duplet im Emissionsspektrum. Wirkt eine äußere periodische Kraft, so ergeben die Gleichungen die Drudesche Formel für die Dispersion eines Mediums mit einem Absorptionsstreifen. Dasselbe Resultat ergibt sich allgemein für mehrere gekoppelte Elektronen. Dieses Resultat erklärt sich durch die Tatsache, daß bei zwei gleichen gekoppelten Systemen die eine Eigenschwingung allein bei gleicher Phase, die andere bei entgegengesetzter Phase auftritt, sonst aber beide. Sind die Schwingungen erzwungen, so tritt konphase Bewegung und demgemäß nur eine Eigenperiode auf. (Physikal. Ztschr. 12. 510 bis 511. 15/6. [1/5.] Moskau.)

A. Leduc, Über die Entspannung der Dämpfe und über die Veränderung des Verhältnisses k ihrer spezifischen Wärmen mit der Temperatur und dem Drucke. (Vgl. S. 345.) Zur Berechnung des Verhältnisses k der spezifischen Wärmen eines Gases bei der Entspannung in der Nähe des Sättigungspunktes muß die ideale Gasgleichung durch eine andere genauere ersetzt werden. Vf. kommt so zu der Gleichung:

$$\begin{split} \lg \; \frac{p'}{p''} &= \lg \frac{p_1}{p_2} - \frac{1}{1+\epsilon_1} \left[\frac{L_2}{T_2} - \frac{L_1}{T_1} - a \cdot \ln 10 \cdot \lg \frac{T_1}{T_2} - b(T_1 - T_2) \right] \cdot \frac{J M}{k \ln 10} - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{1+\epsilon_1} \lg f, \end{split}$$

wo ε₁ u. ε₂ Konstanten sind, u. f das Sättigungsverhältnis des Dampfes am Schluß der Entspannung ist. Mit Hilfe dieser Gleichung berechnet Vf. k:

				$\frac{J \cdot M}{k \cdot \ln 10}$	Temperatur	p'	p''	f	k
Wasser				3,936	150—140°	299,5 en	271,8	1	1,365
,,				3,936	150—140°	150 "	136	1/2	1,336
31				3,936	150—140°	75,5 ,,	68	1/4	1,304
"				3,936	140-1200	180,7 ,,		1	1,387
•7				3,936	120-1000	91 ,,	76	1	1,416
"				3,936	100—80°	42,5 ,,	35,5	1	1,465
Benzol				17,06	100-S0°	127 "	75,4	1	1,135
Äther				16,19	50—40°	127,6 ,,	76	1	1,075
"			100	16,19	50—40°	63,8 "	35,9	1/2	1,066

Es fällt also k mit steigender Temp. und mit abnehmendem Drucke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 51—54. [3/7.*].)

Panchanan Neogi, Orthophosphorsäure als ein wasserabspaltender Katalysator. Teil I. Die Kondensation des Acetons in Gegenwart von Phosphorsäure. Aceton wird, wie durch H₂SO₄ oder HCl, so auch durch Phosphorsäure zu Mesityloxyd, Mesitylen, Phoron und Xyliton kondensiert. Die nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Stoffe zurückbleibende Phosphorsäure kann zu weiteren Kondensationen verwendet werden. Eine Verb. von Aceton u. Phosphorsäure scheint nicht gebildet zu werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1249—52. Juni. Eastern Bengal, India. Rajshahi College. Chem. Lab.)

Anorganische Chemie.

Gregory Paul Baxter, Laurie Lorne Burgess und Herbert Wilkens Daudt, Der Brechungsindex des Wassers. Vff. haben den Brechungsquotienten des Wassers nach der Methode der kleinsten Ablenkung gemessen und die folgenden Werte erhalten:

	n (auf Luft derselben	n (auf Vakuum	n-1	$n^2 - 1 1$
	Temp. bezogen)	bezogen)	α	n^2+2 d
20°	1,332 99	1,333 35	0,333 941	0,206 256
250	1,332 48	1,332 84	0,333 818	0,206 209
30°	1,331 90	1,332 25	0,333 694	0,206 167

(Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 893—901. Juni. Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.)

PINNER.

Chr. Ries, Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens. I. II. In jüngerer Zeit wurde die Lichtempfindlichkeit des Selens zu erklären versucht durch eine chemische Theorie, nach der sich in der Zelle zwei Modifikationen des Elementes in labilem Gleichgewichte befinden, das sich unter dem Einflusse der Belichtung ändert; diese Theorie wird vom Vf. damit zurückgewiesen, daß bei der Belichtung keine meßbare Wärmeumsetzung stattfindet, und daß die Lichtempfindlichkeit bei -1850 fast ebenso groß ist wie bei Zimmertemp. Weiter durch die Annahme von KRUYT, nach der das Volumen des Selens durch Belichtung vergrößert wird, was eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge haben soll. Vf. bestreitet auf Grund eingehender Messungen jene Volumvergrößerung, womit dieser Theorie die Grundlage entzogen ist. Ferner soll die Lichtempfindlichkeit auf einer Widerstandsverminderung des absorbierten W. beruhen. Allerdings zeigen nach den Verss. des Vfs. die sog. anomalen Zellen hinsichtlich ihrer Dunkelleitfähigkeit einen Gang, der genau dem Gange der Luftfeuchtigkeit folgt; trotzdem erachtet Vf. diese Theorie als vollkommen unhaltbar. Endlich haben HESEHUS und SCHROTT die Lichtwrkg. auf Ionisation zurückgeführt, während sich PFUND für eine elektronische Auffassung entscheidet. Vf. schließt sich dieser letzteren Anschauung an u. führt sie ins Einzelne durch. Nachdem festgestellt ist, daß die Ermüdung und die Leitfähigkeitsabnahme bei andauernder Belichtung nicht dem Selen selbst zuzuschreiben sind, bleibt nur die momentane Leitfähigkeitszunahme und die Trägheit bei und nach Belichtung zu erklären. Nach den modernen Anschauungen findet beim Stromdurchgang durch Metalle eine Bewegung von Elektronen durch den Leiter statt. Ferner haben neuere Verss. gezeigt, daß ultraviolette Bestrahlung in trockenem Jodsilber eine starke lichtelektrische Ladung hervorruft, die Leitfäbigkeit aber nur sehr wenig ändert, dagegen violette Bestrahlung zwar die Leitfähigkeit stark beeinflußt, nicht aber entladend wirkt - Vf. erklärt dies mit der verschiedenen Geschwindigkeit der durch die Belichtung ausgelösten Elektronen -,

daß ferner die Leitfähigkeit granulierter Metalle von der Belichtung beeinflußt wird. Vf. sieht in der Wrkg. des Lichtes auf die Leitfähigkeit des Selens ein Resonanzphänomen. Die Elektronen, deren Eigenperiode mit der Periode des auffallenden Lichtes übereinstimmt, werden zum Mitschwingen angeregt und in eine fortschreitende Bewegung versetzt. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist nicht so groß, daß die Elektronen den Körper verlassen, es tritt keine lichtelektrische Wrkg. ein, nur die Anzahl der für den Stromtransport verfügbaren Elektronen u. damit die Leitfähigkeit wird erhöht. Mit der Dauer der Belichtung dringt die Wrkg. immer weiter ins Innere, und auch ein Teil der tieferliegenden Schichten gibt Elektronen nach der Oberfläche ab und erhöht die Leitfähigkeit weiter -Trägheit bei Bestrahlung. Bei Abdunklung treten die zuerst in der Oberflächenschicht in Bewegung gesetzten Elektronen sofort an ihre Atome zurück, während die erst allmählich ausgelösten Elektronen aus den tieferen Schichten nur langsam zu ihren Atomen zurückkehren - Trägheit nach Bestrahlung. Auch die an manchen Zellen beobachteten photoelektromotorischen Erscheinungen werden mit der aufgestellten Theorie erklärt, und die Tatsache der Lichtempfindlichkeit mit dem HALLWACHS-LENARDschen Effekt in Zusammenhang gebracht. (Programm des Theresiengymnasiums München; Physikal. Ztschr. 12. 480-90. 15/6. 522-33. 1/7. [8/4.].) BYK.

Alfred Stock und Herbert Blumenthal, Der Tellurkohlenstoff, CTe₂. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 966; C. 1905. I. 1074.) Läßt man unter Schwefelkohlenstoff zwischen schwer verdampfenden Elektroden (Graphit, Al) den Lichtbogen, bezw. starke Induktionsfunken übergehen, so erfährt der CS₂ nur eine sehr langsame Zers. Bei Verwendung anderer Elektroden wird deren Material verdampft; der CS₂ kühlt die Dämpfe sofort ab, u. es gelingt so in manchen Fällen, Prodd. zu fassen, welche gewöhnlich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zu erhalten sind. — Antimon verdampft sehr schnell; die Hauptmenge schlägt sich als schwarze Modifikation nieder, welche in trockenem Zustande bei gelindem Erhitzen unter Wärmeabgabe in graues, metallisches Sb übergehen. — Tellur verdampft gleichfalls sehr rasch und kondensiert sich großenteils als feines, schwarzes Pulver, das bei ca. 60° unter plötzlicher Erhitzung in die gewöhuliche metallische Modifikation übergeht. Es ist höchstwahrscheinlich identisch mit dem amorphen Te, welches durch Fällung erhalten werden kann. — Zur Verkleinerung der Verdampfungsgeschwindigkeit benutzte man eine Tellurkathode und eine Graphitanode.

Bei den Verss. zeigte sich, daß kleine Mengen Te in Lsg. gehen, während der CS₂ gelb bis brauurot wird u. einen stechenden Geruch annimmt. Setzt man die Lsg. dem Tageslicht aus, so beginnt sie bald, in der Sonne augenblicklich, einen schwarzen Nd. auszuscheiden; im Dunkeln läßt sie sich augenscheinlich ohne Zers. konz. Eine Fällung der Lsg. ließ sich nicht herbeiführen. Das Destillat der Lsg. ist gleichfalls gelb u. liefert im Licht einen schwarzen Nd. — Bei einem größeren Vers. wurden 45 g Te unter 300 ccm CS₂ (in Kältemischung) verdampft; es ergab sich hierbei nach der Dest. eine gereinigte, goldgelbe Lsg. Eine Isolierung der gel. Verb. gelang nicht; ihre Natur wurde ermittelt durch Best. der beim Erhitzen der Lsg. auf 150—200° sich bildenden Zersetzungsprodd. Die Zers. ist vollkommen; der entstehende, grauschwarze Nd. besteht aus Tellur u. Kohlenstoff. Verflüchtigt man ersteres im Vakuum durch Erhitzen bis 600°, so bleibt C zurück. Zwei in dieser Weise ausgeführte Analysen ergaben, daß in dem gelösten Körper der dem CS₂ entsprechende Tellurkohlenstoff, CTe₃, vorliegt.

Der CTe₂ unterscheidet sich von CS₂ besonders durch seine außerordentliche Unbeständigkeit; auch in reiner CS₂-Lsg. zerfällt er bei Belichtung in seine Elemente. Dampft man die intensiv gelb bis braunrot gefärbte Lsg. bei gewöhnlicher

Temp. schnell ein, so hinterbleibt eine zähe, braune M., die sich zum kleinen Teil wieder mit gelber Farbe in CS₂ löst, wenn man sie sofort damit übergießt, sonst aber in wenigen Sekunden fest wird und sich sammetschwarz färbt, indem sie in C und die schwarze Form des Te übergeht. — Erwärmt man das so veränderte Prod. ein wenig oder zerdrückt es auch nur, so wandelt sich das schwarze Te unter Selbsterhitzung in metallisches graues Te um: Die Löslichkeit des CTe₂ in CS₂ und anderen organischen Mitteln scheint sehr groß zu sein. Konz. CS₂-Lsgg., die mehrere % CTe₂ enthalten, lassen beim Abkühlen auf —100° einen kleinen Teil des Gelösten als glitzernde, braune Kryställehen ausfallen, welche bei geringer Erwärmung sogleich wieder verschwinden. Der CTe₃ hat einen unerträglich stechenden Geruch und reizt die Schleimhäute aufs äußerste; Lsgg. mit unter % 10% riechen noch überaus stechend, daneben etwas knoblauchartig. — In mancher Beziehung scheint der CTe₂ dem noch sehr schlecht bekannten CSe₂ ähnlich zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1832—38. 8/7. [16/6.] Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

J. W. Turrentine, Beiträge zur Elektrochemie der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze. I. Die Korrosion einiger Metalle in Stickstoffnatriumlösung. Bei Elektrolyse einer 30% ig. NaNs-Lsg. erleiden Mg, Al, Zn und Cd, wenn sie als Kathode verwendet werden, desgleichen Ag bei Elektrolyse einer sehr verd. NaH-Lag. einen größeren Gewichtsverlust als nach dem FARADAYschen Gesetze anzunehmen wäre. Vf. nimmt zur Erklärung an, daß die Metalle sich mit niedrigerer Wertigkeit lösen, als sie sonst besitzen. An der Kathode entwickelt sich in allen Fällen Gas, das bei den Verss. mit Mg und Al nur zum kleinen Teil aus Wasserstoff (vgl. Journ. of Physical Chem. 12. 448; C. 1908. II. 1081), zum größten Teile aus Stickstoff bestand. Die Entw. von N kann auf Freiwerden von Ng Ionen beruhen, jedoch nur zum Teil, da die entwickelte Gasmenge manchmal den Betrag übertraf, der sich der Theorie nach auf diese Weise bilden kann. Vf. nimmt eine Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure unter B. von NH3, N2H4 u. N2 an, die dadurch zustande kommt, daß das primär gebildete Magnesotrinitrid in Verbb. des 2-wertigen Mg übergeht. Hierbei entsteht entweder nur Ammoniak — sei es direkt, sei es über Hydrazin als Zwischenprod. - oder NH3, N2H4 und N2 entsprechend den Gleichungen:

Der Gewichtsverlust der Mg-Kathode betrug $160-186^{\circ}/_{\circ}$ der Theorie, beim Aluminium betrug er $115-138^{\circ}/_{\circ}$, beim Zn $150-198^{\circ}/_{\circ}$ beim Cadmium $102-104^{\circ}/_{\circ}$.

— Das N₃-Ion läßt sich nicht analog dem Halogenion quantitativ auf der Ag-Kathode niederschlagen, es findet Ätzung der Ag-Kathode statt, wahrscheinlich entsteht Silbersubnitrid, das sich dann unter B. von metallischem Ag zersetzt.

Fe, Ni, Sn, Pb, Cu verhielten sich normal oder verloren weniger an Gewicht als der Theorie entsprach.

— In ungerührten Lsgg. wurden Ni u. Pb passiv, während Al, Fe, Ni, Sn, Pb, Ag beim Rühren der Lsg. diese Eigenschaft erlangten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 803-28. Juni. Cornell Univ.)

J. Mai, Über Schwefelphosphorverbindungen. II. Synthesen mit gelbem Phosphor. (I. vgl. S. 69.) Der Vf. versuchte nun die Synthese von Phosphorsulfiden nach der früher angewendeten Arbeitsmethode. Heiße Lsgg. von Schwefel in aromatischen KW-stoffen nehmen leicht gelben P auf und liefern dann bei höherer Temp. die Kombinationsprodd. in meist chemischer Reinheit in schönen Krystallen. Bei vorsichtigem Manipulieren ist jede Gefährlichkeit des P ausgeschlossen. P_4S_7 und

 P_4S_{10} sind nun sehr leicht zugünglich. — Phosphorsulfid P_4S_7 ; man erhitzt 20 g Naphthalin auf 110°, läßt die k. gesättigte, filtrierte Lsg. von 3 g P und 5,2 g S in CS_2 hinzufließen und steigert langsam die Temp. auf ca. 195°, wobei CS_2 abdestillieren kann. Beim Abkühlen setzt man bei etwa 110° CS_2 zu. Analog wird das Phosphorsulfid P_4S_{10} aus 4 g P, 13 g S und 35 g Naphthalin dargestellt. — Auch in Xylol vereinigen sich S und P. — Verss. zur Synthese von P_4S_3 auf diesem Wege führten nur zu P_4S_7 . In der Selenreihe ist jedoch ziemlich sicher als erstes Prod. der Einw. das Sesquiselenid, P_4S_3 , erhalten worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1725—27. 8/7. [29/5.] Anorgan.-chem. Lab. Univ. Bern.) Bloch.

Inohiko Jo, Über Hydrate von Kaliumthiosulfat. Ihre Löslichkeit und Umwandlungspunkte. Das Kaliumthiosulfat war durch Umsetzung von Bariumthiosulfat mit Kaliumsulfat dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt. 100 Tle. W. lösen bei 0° 96,1; 17° 150,5; 20° 155,4; 25° 165,0; 30° 175,7; 35° 202,4; 40° 204,7°; 50° 215,2; 60° 238,3; 70° 255,2; 80° 293,1; 90° 312 Tle. Thiosulfat. — Die Existenz der in der Literatur beschriebenen Hydrate wurde bestätigt. Die Löslichkeitskurve zeigt mindestens drei Knickpunkte, bei 35°, 56,1° und 78,3°, ein vierter liegt wohl zwischen 0 und 17°. Das über 78,3° stabile Salz ist das wasserfreie, zwischen 56,1 und 78,3° ist das Hydrat 3K₂S₂O₃·H₂O, zwischen 35,0 und 56,1° das Hydrat K₄S₂O₃·5H₂O stabil. Der bei 25° erhaltene Rückstand zeigt die Zus. zwischen 3K₂S₂O₃·5H₂O und K₂S₂O₃·2H₄O; da das Salz sehr hygroskopisch ist, ist die erstere Formel wahrscheinlich die richtigere. Das bei 0° stabile Salz hat die letztere Formel. (Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Univ. 3. 41—50. April. Lab. von Y. Osakka.)

Georges Meslin, Über die zirkulare Doppelbrechung des Natriumchlorats. Der Vf. konnte zeigen, daß Natriumchloratkrystalle, in der Anordnung des Fresnelschen Triprismas, zirkulare Doppelbrechung zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1666—68. [12/6.*].)

Bugge.

Edward W. Washburn und Duncan A. Mac Innes, Caesiumnitrat und das Massenwirkungsgesetz. Nach den kryoskopischen Verss. von W. BILTZ ist Caesiumnitrat der einzige Elektrolyt, für den das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gilt (Ztschr. f. physik. Ch. 40. 218; C. 1902. I. 967). Die Vff. haben die Verss. von BILTZ sorgfältig nachgeprüft, und zwar nach der sogen. Gleichgewichtsmethode. Eis u. Lösung wurden in einem Dewargefäß gerührt, bis Temperaturgleichgewicht eintrat, dann wurde eine Probe der Lsg. entnommen, die Leitfähigkeit bei 00 bestimmt u. die Konzentration nach einer vorher empirisch aufgenommenen Kurve interpoliert. Die Resultate stimmen nicht ganz mit denen von Biltz überein. Das Massenwirkungsgesetz versagt in Lsgg., die verdünnter als 0,2-n. sind, und stimmt nur in Konzentrationen von 0,2-0,5-n. Bei diesen hohen Konzentrationen besitzt es jedoch keine theoretische Bedeutung. Ebenso lassen sich die Gesetze der "Ideallsgg.", in denen an Stelle der Konzentrationen die Molenbrüche eintreten, nur in konzentrierteren Lsgg. bestätigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 503-9. 1/7. [13/5.] SACKUR. Urbana, Ill. Lab. of Phys. Chem.)

E. Wedekind, Über das Verhalten von Zirkonoxyd gegen Flußsäure. Bei der Analyse von Zirkonsilieiden etc. durch Abrauchen mit Flußsäure in Ggw. von H₂SO₄ ergeben sich häufig mehr oder minder große Verluste an Zirkon. Verss. über die Flüchtigkeit des Zr bei Verwendung von wechselnden Mengen HF, bezw. H₂SO₄ (Tabelle im Orig.) ergaben, daß z. B. durch 7-maliges Abrauchen mit HF u. sehr wenig verd. H₂SO₄ sich fast das ganze Zr verflüchtigen läßt. Da anderer-

seits durch Ggw. einer genügenden Menge H₂SO₄ ein Verlust an Zr ganz verhindert werden kann, so bereitet die Best. von Si, bezw. SiO₂ neben Zr nach der HF-Methode keine Schwierigkeiten mehr. In einigen Beleganalysen wurden auf ca. 0,174 g ZrO₂ 5,5 g 40°/oig. HF u. 2—3 g konz. H₂SO₄ verwendet. — Verss. zur Best. der gebundenen SiO₂ im Zirkonsilicat verliefen unbefriedigend. — Das Verhalten des ZrO₂ gegen wss. HF ist wohl so aufzufassen, daß dieses zwar zunächst ganz oder teilweise in Tetrafluorid übergeführt wird, daß letzteres aber beim Eindampfen teilweise hydrolysiert wird. Beim Glühen verflüchtigt sich der als Tetrafluorid vorhandene Anteil; der Rest (Oxyd) kann durch Wiederholung der Operation gleichfalls verflüchtigt werden. In Ggw. von genügend H₂SO₄ wird das Tetrafluorid in Sulfat, bezw. Zirkonschwefelsäure verwandelt, welches beim Glühen Oxyd liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1753—55. 8/7. [9/6.] Straßburg i/E. Anorg. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

Theodore William Richards und George Leslie Kelley, Die Umwandlungstemperaturen des Natriumchromats als geeignete Fixpunkte in der Thermometrie. Die Umwandlungspunkte der Hydrate des Na₂CrO₄ sind zum Eichen von Thermometern besonders geeignet, da sie in der Nähe von 20° liegen. — Das zur Best. erforderliche Salz befreiten Vff. durch Umkrystallisieren als Na₂Cr₂O₇ von K-Salz und Sulfat, den Hauptverunreinigungen, verwandelten es durch Zugabe von etwas weniger als der berechneten Menge Na₂CO₃ und einstündiges Kochen zur Vertreibung der CO₂ zum größten Teil in neutrales Salz und neutralisierten mit NaOH. Na₂CrO₄-Lsg. rötet Phenolphthalein im Gegensatz zu der Angabe von SCHREINE-MAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 72; C. 1906. I. 1224). Zur völligen Reinigung wurde das Salz als Dekahydrat (unter 20°) umkrystallisiert. Zum Aufbewahren eignet sich am besten das Tetrahydrat.

Die Übergangstemp. des Dekahydrats in Tetrahydrat wird wie in anderen Fällen durch nicht isomorphe Verunreinigungen erniedrigt. Isomorphe Salze, z. B. Na₂SO₄·10H₂O, bewirken, zur Lsg. zugesetzt, Erhöhung der Umwandlungstemp., und zwar selbst dann, wenn die Krystalle frei von Sulfat sind. Die Erhöhung ist ungeführ proportional der zugesetzten Menge. Verss. über die relative Zus. der Krystalle und der Mutterlauge ergaben, daß das Sulfat nach den Krystallen, das Chromat in die Mutterlauge wandert. — Die Umwandlungstemp. für Na₂CrO₄·10H₂O in Na₂CrO₄·6H₂O wurde bei 19,525° ± 0,002° gefunden, für Na₂CrO₄·10H₂O in Na₂CrO₄·6H₂O bei 19,987° ± 0,002°, und für Na₂CrO₄·6H₂O in Na₂CrO₄·4H₂O bei 25,90°. Die Zahlen sollen nochmals kontrolliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 847—63. Juni. Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.)

Ed. Chauvenet, Über die Thoriumcarbonate. Th(OH)₄ absorbiert unter gewöhnlichem Druck anfangs rasch 5—6% CO₂, worauf die Absorption langsamer wird und bei 7,14%, entsprechend dem basischen, wasserhaltigen Orthocarbonat, ThCO₄·ThO₂·4H₂O, zum Stillstand kommt. Unter 30—40 Atm. Druck geht die CO₂·Aufnahme weiter bis zum neutralen, wasserhaltigen Orthocarbonat, ThCO₄·2H₄O. — Bei Rotglut gewonnenes ThO₂ nimmt keine CO₂ auf, dagegen verwandelt sich ein bei 430% dargestelltes ThO₂ langsam unter gewöhnlichem, rascher unter 30 Atm. Druck in Ggw. von CO₂ in das basische Carbonat ThCO₄·6ThO₂. — Der bei der Einw. von Sodalsg. auf ein Thoriumsalz entstehende Nd. besitzt in lufttrockenem Zustande die Zus. ThCO₄·8H₂O, nach dem Trocknen im Vakuum über H₁SO₄ die Formel ThCO₄·2H₂O. Die letztere Verb. ist nur unterhalb 50% beständig und verliert oberhalb dieser Temp. einen Teil der CO₂ und des W. Bei 120% erhält man die Verb. ThCO₄·ThO₂·1,5H₂O, bei 240% die Verb. ThCO₄·3ThO₂·H₂O,

oberhalb 300° die Verb. (ThO₂)₄·H₄O, bei 430° endlich das wasserfreie Oxyd ThO₂. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 66—68. [3/7.*].)

Düsterbehn.

A. Werner, Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. I. Verbb. mit komplexen Radikalen $\begin{bmatrix} A\\ B \end{bmatrix}$ enthalten ein as. Zentralatom und sollten daher Spiegebildisomerie zeigen; es war zu erwarten, daß sich Verbb. I. in optisch entgegengesetzt aktive Komponenten spalten ließen. In der Tat konnten Verbb. II. in zwei Formen gespalten werden, die sich wie Spiegelbildisomere verhalten. Die gewonnenen Isomeren, deren Existenz durch das im komplexen Radikal enthaltene as. Kobaltatom bedingt wird, zeigen ähnliche Unterschiede, wie die durch ein as. C-Atom erzeugten organischen Spiegelbildisomeren; sie sind opt.-akt. und haben entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen. Bisher wurde die Spaltung durchgeführt bei den 1-Chloro-2-ammindiäthylendiaminkobaltisalzen (III.) und 1-Bromo-2-ammindiäthylendiaminkobaltisalzen (IV.), und zwar mit Hilfe der d-bromcamphersulfosauren Salze. Am leichtesten gelingt die Spaltung in der Reihe IV., weil die isomeren Sulfonate sehr verschieden 1. sind. In beiden Fällen ist das d-Bromcamphersulfonat der d-Form schwerer 1. als das der 1-Form.

Die Größe des Drehungsvermögens ist recht beträchtlich; die Bromide der Chlororeihe haben $[\alpha]_c = \pm 43^\circ$, die der Bromoreihe $\pm 46,25^\circ$. — Wss. Lsgg. der Bromide der Bromoreihe kann man längere Zeit stehen lassen, ohne daß merkliche Racemisierung eintritt; selbst beim Kochen erfolgt diese noch nicht. Auch beim

Umsatz mit AgNOs:

$$\left[\begin{smallmatrix} Br\\ H_3N Co\ en_2 \end{smallmatrix}\right] Br_2 + 3 AgNO_3 + H_2O = \left[\begin{smallmatrix} H_2O\\ H_4N \end{smallmatrix} Co\ en_2 \right] (NO_3)_3 + 3 AgBr$$

bleibt die Aktivität erhalten; die Aquoammindiäthylendiaminkobaltisalze bestehen demnach ebenfalls in optischen Isomeren. Bei der Überführung der verschiedenen Salze ineinander fand gleichfalls keine Racemisierung statt. — Durch die Unterssist der Nachweis erbracht, daß auch reine Molekularverbb. in stabilen Spiegelbildisomeren auftreten können, wodurch der Unterschied zwischen Valenzverbb. und Molekülverbb. vollkommen verschwindet.

Opt.-akt. Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalze (V.) (von V. L. King). Als Ausgangsmaterial dient 1-Chloro-2-ammindiäthylendiaminkobaltichlorid (VI.), aus 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid u. konz. NH₃. — Liefert durch Umsatz mit d-bromcamphersulfosaurem Ag in W. zunächst d-bromcamphersulfonsaures d-Chloroammindiäthylendiaminkobalt (VII.); rote, flache, feine, prismatische, schief abgeschnittene Krystalle aus h. W., die bei langsamem Krystallisieren zu großen,

$$\begin{split} &\text{I.} \begin{bmatrix} \text{A} \\ \text{B} \text{Me en}_{2} \end{bmatrix} \text{X}_{n} & \text{II.} \begin{bmatrix} \text{X} \\ \text{A} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{X}_{2} & \text{III.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \\ \text{H}_{3} \text{N} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{X}_{2} & \text{IV.} \begin{bmatrix} \text{Br} \text{Co en}_{3} \end{bmatrix} \text{X}_{2} \\ & \text{V.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{X}_{2} & \text{VI.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{Cl}_{2} & \text{VII.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{(O}_{3} \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{Br})_{2} \\ & \text{VIII.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{Br}_{2} & \text{IX.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Br} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{Br}_{2} & \text{X.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{(O}_{3} \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{Br})_{2} \\ & \text{XI.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Br} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{Cl}_{2} & \text{XII.} \begin{bmatrix} \text{Cl} \text{Br} \text{Co en}_{2} \end{bmatrix} \text{(NO}_{3})_{2} + 1 \text{H}_{2} \text{O} \\ & \text{All.} \end{bmatrix} \end{split}$$

drusenförmigen Aggregaten verwachsen; in W. bedeutend schwerer l. als das Salz der l-Reihe; $[\alpha]_{\mathbb{C}} = +69,5^{\circ}$. — Die von der d-Verb. (Prismen) befreite Lsg. erstarrt nach 4—6 Stdn. zu einem Brei seidenglänzender, langer Nadeln, welche die l-Verb. darstellen; bildet beim Umkrystallisieren faserartig miteinander verwobene lange

Nädelchen, welche die Fl. wie eine Gallerte ausfüllen; etwas heller blaurot als das d-Salz; in W. wesentlich leichter l. als dieses; $[\alpha]_{\rm C} = +31,25^{\circ}$. — d-Chloroammindiäthylendiaminkobaltibromid (VIII.) aus dem Dithionat (wl.) durch konz. HBr oder direkt aus dem Bromcamphersulfonat; kleine, kirschrote, blätterige, schwach glänzende Kryställchen aus konz. wss. Lsg. durch HBr; ll. in W.; $[\alpha]_{\rm C} = +43,1^{\circ}$. Eine Änderung des Drehungsvermögens tritt nicht ein, wenn man das Bromid in das Dithionat, wieder in das Bromid, ins Kaliumplatochlorid, Chloroplatoat u. dieses schließlich mit AgNO₃ in das Nitrat überführt. — l-Bromid, analog dem Bromid der d-Reihe, welchem es auch in Farbe, Krystallgestalt und Löslichkeit vollständig entspricht; $[\alpha]_{\rm C} = -43,0^{\circ}$.

Opt.-akt. 1-Bromo-2-ammindiäthylendiaminkobaltisalze. Das als Ausgangsmaterial dienende 1,2-Bromoammindiäthylendiaminkobaltibromid (IX.) wurde nach zwei ganz verschiedenen Methoden gewonnen: 1. durch Behandeln von 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltibromid in W. mit NH₃ unter Kühlung:

2. Aus Tetraäthylendiamindiaquotetroldikobaltikobaltosulfat und NH4Br in W.:

d - Bromcamphersulfosaures d - Bromoammindiäthylendiaminkobalt (X.), 1-Bromo-2-ammindiäthylendiaminkobaltibromid und d-bromcamphersulfosaurem Ag in W.; lange, rotviolette Nadeln aus h. W. Verliert bei 106° nichts an Gewicht; trotzdem zerfallen die Krystalle zu matten, kleinen, mehr lilafarbigen Nädelchen; $[\alpha]_c = +65,7^\circ$. — Chlorid der d-Reihe (XI.), aus dem d-Camphersulfonat und konz. HCl; dunkelrotviolette, stark glänzende, flache, spitzblätterige Krystalle aus W. durch konz. HCl + A.; $[\alpha]_c = +50.6^\circ$. - d-Bromid, glänzende, dunkelviolette Nädelchen aus k. W. durch konz. HBr; zll. in W., jedoch weniger als Chlorid u. Nitrat; $[\alpha]_c = +46,25^{\circ}$. — d-Nitrat (XII.), aus dem d-Bromcamphersulfonat in W. und rauchender HNO3; dunkelviolette, flächenreiche Säulen aus w. W.; $[\alpha]_c = +45,0^\circ$. — Salze der l-Reihe. Versetzt man die Mutterlauge des d-Bromeamphersulfonats der d-Reihe mit Na-Dithionat, so fällt zunächst rac. Dithionat, sodann 1-Dithionat. Dieses bildet flimmernde Kryställchen; es ist in W. leichter l. als die rac. Verb. Überschichtet man das Salz mit etwas konz. HBr, so erfolgt zunächst Lsg., dann krystallisiert das l-Bromid, dunkelrotviolette, nadelige Kryställehen aus wenig W. durch konz. HBr; $[\alpha]_c = -45,0^{\circ}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1887-98. 8/7. [24/6.] Zürich. Univ.-Lab.)

Oechsner de Coninck und Raynaud, Über das Uranidihydrat. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1179; C. 1911. I. 1795.) Das Uranidihydrat, UO₃·2H₂O, geht beim Erhitzen unter Luftabschluß zuerst in das Monohydrat, UO₃·H₂O, und bei stärkerem Erhitzen in UO₂ über. Vff. haben durch Reduktion des Dihydrats mittels H bei Rotglut das Mol.-Gew. des UO₂ bestimmt und im Mittel den Wert 270,46, U = 238,5, erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 63—64. [3/7.*].)

Louis Wertenstein, Über eine vom Radium C ausgesandte äußerst leicht zu absorbierende ionisierende Strahlung. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 469; C. 1910. II. 1127.) Der Vf. hat schon früher festgestellt, daß der aktive Nd. des Radiums (Ra B u. Ra C) eine sehr absorbierbare ionisierende Strahlung aussendet,

deren Durchdringungsvermögen annähernd gleich dem der radioaktiven Projektionen (α '-Strahlen) ist. Dies läßt vermuten, daß die fragliche Strahlung identisch mit dem vom Ra C herausgeschleuderten Ra D ist. Wenn diese Hypothese richtig wäre, müßte 1. die Intensität der fraglichen Strahlung in jedem Augenblick proportional der auf der aktiven Platte anwesenden Ra C-Menge sein, 2. diese Strahlung durch ein Magnetfeld nur sehr wenig abgelenkt werden können. Der Vf. zeigt, daß diese Voraussetzungen im wesentlichen erfüllt sind. Der Hauptteil der Strahlung wird durch ein Magnetfeld wenig beeinflußt. Ein leicht ablenkbarer Teil der Strahlung ist wahrscheinlich eine von Messing emittierte Sekundärstrahlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1657—60. [12/6.*].)

W. S. Titow, Beitrag über die Radiumemanationsgehaltsbestimmung durch Ionisationsströme. RANDALL bestreitet in einem Vortrage vor der Amer. Chem. Soc. in Boston die Vergleichbarkeit der behufs Messung der Emanation nach verschiedenen Verff. ausgeführten Bestst. von Ionisationsströmen. Vf. hat nun die Emanation von W. und Gas aus einer westsibirischen Therme einmal mittels des Instrumentariums von ELSTER und GEITEL nach der Methode von MACHE, und ferner nach dem von H. W. SCHMIDT angegebenen Verf. mittels dessen Instrumentariums bestimmt. Während die beiden Bestst. für das eingeführte Gas und die sieben für W. nach dem ersten Verf. sehr gut übereinstimmen, mit einer maximalen Abweichung von nur 1,7% vom Mittel, gibt das zweite Verf. allgemein höhere Werte, insbesondere für das untersuchte W., mit sehr bedeutenden Abweichungen der Einzelbestst. voneinander, obwohl auch einzelne Bestst. den nach dem anderen Verf. gefundenen sehr nahe kommen. Trotzdem schließt sich Vf. dem Urteil RANDALLs nicht an; er nimmt vielmehr an, daß bei dem zweiten Verf. eine Parasitionisation mitgemessen wird, die bei dem ersten sich infolge des eingeschalteten Trockenapp, und der Watteschicht und des schwächeren u. kürzeren Schüttelns mit Luft sich weniger stark ausbildet, und bei der längeren Zeit, die zwischen dem Einfüllen der untersuchten Substanz in den Rezipienten u. dem Beginne der Messungen und der längeren Dauer dieser die etwa gebildete kleine Parasitionisation verschwindet. (Physikal. Ztschr. 12. 476-80. 15/6. [9/3.] Moskau.)

A. Piutti, Über die Gegenwart von Helium in den Autuniten und über die Lebensdauer des Ioniums. (Vg. Le Radium 8. 13; C. 1911. I. 1239.) Da der Vf. bei der Prüfung von Autuniten auf Helium zu entgegengesetzten Resultaten wie SODDY (Le Radium 7. 295; C. 1911. I. 292) gekommen ist, untersucht er nach der früher beschriebenen Methode den von SODDY verwendeten Autunit. Die Gase aus einer unreinen Probe von Autunit (3 g) ergaben ein glänzendes Heliumspektrum mit folgenden Linien: 6678,1, 5876,03, 5047,82, 5015,75, 4922,08, 4713,28, 4471,75, 4437,75. Die aus einer reineren Probe entwickelten Gase gaben ein Spektrum, das nur die Linie 5015,75 deutlich und die Linie D3 undeutlich zeigte. Um zu wissen, ob die aus dem unreinen Autunit entwickelte größere Menge Helium nicht, wenigstens zum Teil, aus Begleitmineralien stammte, wurden 10 g dieser Probe längere Zeit mit viel konz. HCl in der Kälte behandelt; der unl. über H2SO4 getrocknete Rückstand war schwach radioaktiv. Die hierbei erhaltenen Gase zeigten folgende Heliumlinien: 5876,03, 5047,82, 5015,75, 4922,08, 4713,28, 4471,75; die Linie D3 war fast ebenso deutlich wie bei der ersten Probe, jedenfalls deutlicher wie bei reinem Autunit. Wenn auch das von SODDY gemessene Helium dasjenige ist, welches sich in der kochenden HCl löst, so kann doch zweifellos bei dieser Behandlung auch ein Teil der in dem unl. Rückstand enthaltenen Gase in Lsg. gehen und so die He-Menge vermehren, die man deshalb nicht ganz dem Uranmineral zuschreiben darf. Jedenfalls geht aus SODDYs wie aus PIUTTIS Verss.

hervor, daß der Autunit um so weniger Helium enthält, je reiner er ist. Der von Soddy berechnete Wert für die mittlere Lebensdauer des *Ioniums* muß daher mit Reserve angenommen werden. (Le Radium 8. 204—5. Mai. Neapel. Univ. Chem. Lab.)

Harald Lunelund, Über das Verhalten des Trabanten -0,121 Å.-E. der Quecksilberlinie 5790 Å.-E. im magnetischen Felde. Im Anschluß an die Mitteilungen von GMELIN (Physikal. Ztschr. 11. 609; C. 1911. I. 371) über das Verhalten der Quecksilberlinie 5790 im magnetischen Felde vervollständigt Vf. seine in seiner Dissertation (Ann. der Physik [4] 34. 505—46; C. 1911. I. 1030) mitgeteilten Messungen bezüglich der parallel zu den Kraftlinien schwingenden Komponenten des Trabanten 0,121. Während sich die Hauptlinie mit wachsendem Magnetfelde nach Rot verschiebt, rückt der Trabant nach Violett. Aus den bei verschiedenen Feldstärken gemessenen Abständen ergibt sich dann unter Berücksichtigung der nach GMELIN berechneten Verschiebungen der Hauptlinie für den Trabanten -0,121 $\frac{d\lambda}{H^2}$ 10^9 = 1,38; die Abweichungen der Einzelbeobachtungen erklären sich leicht durch die Breite der Linien. (Physikal. Ztschr. 12. 511—12. 15/6. [15/4.] Helsingfors.)

W. G. Mixter, Die Bildung von Aurihydroxyd an einer Goldanode. Verhalten des Aurihydroxyds beim Erhitzen. Nachdem orientierende Verss. ergeben hatten,

daß Elektrolyse in H2SO4 zur Darst. von Aurihydroxyd am vorteilhaftesten ist, und daß Wasserstoff nicht mit der Anode in Berührung kommen darf, arbeitete Vf. mit dem in Fig. 13 dargestellten App. Die porose Zelle c war mit Asbest an ihrer gläsernen Verlängerung befestigt. Rohr e war mit der Pumpe verbunden und diente dazu, die Oberfläche der Fl. in c stets etwas niedriger zu halten als die der in b befindlichen. Der Heber B bewirkte die stetige Nachfüllung von W. aus dem großen Porzellangefäß. Der Deckel d schützt vor Staub. b wurde mit 21/2 l W. + 5 ccm H₂SO₄ gefüllt, in c kamen 30 g K₂SO₄. Da durch Diffusion im Innern der Zelle c Verarmung an K2SO4 eintritt, mußte das Salz von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden. Das erhaltene Aurihydroxyd wurde

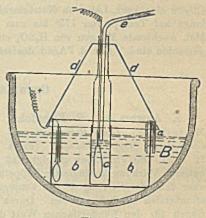


Fig. 13.

mit h. W. gewaschen, es war in k. verd. HCl vollständig l. Beim Erhitzen verlor es an Gewicht, jedoch wird bei langem Erhitzen auf 160-170° Sauerstoff noch nicht abgegeben, erst bei höheren Tempp. (über 200°) spalten sich langsam W. und Sauerstoff ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 688-97. Mai. Yale Univ. Shefffeld Chem. Lab.)

Marcel Delépine, Über einige angebliche Iridiumchloride; kondensierte Chloride. (Vgl. S. 126. 193.) Vf. weist experimentell nach, daß die in der Literatur verteichneten Chloride, IrCl₄, IrCl₅·4H₂O und IrCl₅, die Eigenschaft besitzen, sich zu kondensieren. — 1. Tetrachlorid. Das Tetrachlorid bildet sich nicht auf nassem Wege. Dunstet man das Prod. der Einw. von Chlor auf Ammoniumchloroiridat XV. 2.

derart über H₂SO₄ ein, daß die S. zum Schluß eine Konzentration von etwa 70% besitzt, so erhält man die *Hexachloriridiumsäure*, IrCl₆H₂ + 6H₂O, in Form einer sehr zerfließlichen, schwarzen Krystallmasse, ll. in W. und A., l. in ätherhaltigem A., Aceton, Eg., kaum l. in Ä., unl., in Chlf., schm. unterhalb 100%, ohne merkliche Zers., verliert dagegen bei längerem Erhitzen in einem trockenen Luftstrom auf 100, 150, 200 und 250% wachsende Mengen von W., Cl und HCl, wobei es sich aufbläht und in eine amorphe, schwarze M. verwandelt. Das bei 100% in einem gewöhnlichen Luftstrom entstehende Prod., IrCl_{3,84}(HCl)_{1,60}(H₂O)_{4,60}, löst sich augenblicklich in W. mit brauner Farbe; die Lsg. zeigt die Rkk. der Chloroiridiumsäure. Die bei 100, 150 und 250% in einem trockenen Luftstrom entstehenden Prodd. lösen sich in W. rasch mit violetter, bezw. nur langsam mit blauer Farbe; diese Lsgg. zeigen nicht mehr die Eigenschaften der Chloroiridiumsäure.

2. Hydrat des Iridochlorids. Wenn man die Chloroiridiumsäure durch sd., wss. A. reduziert oder das Silberchloroiridit durch HCl zers., so erhält man Lsgg., die bei der Konzentration weder in der Kälte, noch in der Hitze zu einem einfachen wasserhaltigen Trichlorid führen. Man gelangt vielmehr stets zu Verbb. von der Formel IrCl₃·mHCl·nH₂O, in denen m < 1 ist. Es sind amorphe, glasartige, gelbgrüne bis rotbraune, zerfließliche Massen, ll. in W., l. in A. Die wss., gelbe, grün reflektierende, sauer reagierende Lsg. besitzt nicht die Eigenschaften einer Chloroiridosäure, erhält dieselben aber beim Kochen mit HCl. Beim Erhitzen auf 100°, 200° etc. verlieren diese Verbb. W. und HCl und werden immer schwerer

1.; diese Prodd. sind selbst vor dem Erhitzen bereits kondensiert.

3. Wasserfreies Trichlorid von Claus. Erhitzt man nach dem Verf. von Claus eine konz. Lsg. von Natriumchloroiridit mit reiner konz. H₂SO₄ verschieden lange auf Tempp. von 175° bis zum Kp. der S., so erhält man Prodd., in deren Mol. wachsende Mengen von H₂SO₄ eingetreten, und die in h. W. immer schwer l. geworden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 60—63. [3/7.*].) Düsterbehn.

Organische Chemie.

K. Anwers und F. Eisenlohr, Spektrochemische Untersuchungen. (Zweite Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Substanzen mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 65; C. 1910. II. 721.) Die Vff. haben gezeigt, daß die bekannten BRUHLschen Regeln über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen in weitestem Umfange gelten, daß aber daneben "Störungen" des konjugierten Systems durch Seitenketten einen bestimmenden Einfluß ausüben. Durch Berechnung der refraktometrischen Exaltationen für den hundertfachen Wert der spezifischen Refraktionen und Dispersionen erhielten sie Größen, die eine zahlenmäßige Vergleichung des optischen Verhaltens von Verbb. mit ungleichem Mol.-Gew. ermöglichen. Es stellte sich heraus, daß diese Werte - E Za usw. - wahrscheinlich für jeden bestimmten Typus von Konjugationen annähernd konstant sind. Nachdem nun inzwischen von EISENLOHR (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 585; C. 1911. I. 624) die Atomrefraktionen neu berechnet worden sind, haben die Vff. jetzt auch die Normalwerte der spezifischen Exaltationen (Exaltationen der spezifischen Refraktionen und Dispersionep) für das ganze Material der ersten Mitteilung neu berechnet.

I. Kohlen wasserstoffe. Bei den acyclischen Dienen ändert sich durch die Einführung der neuen Atomrefraktionen nichts. Für Diene mit einem gestörten System haben ABELMANN und BJELLOUSS neues Material geliefert, aus dem sich folgende Zahlen berechnen: 3-Methylpentadien-2,4, $\mathrm{CH}_3\cdot\mathrm{CH}:\mathrm{C(CH}_3)\cdot\mathrm{CH}:\mathrm{CH}_3\cdot\mathrm{CH}:\mathrm{CCH}_3\cdot\mathrm{CH}_3\cdot\mathrm{CH}:\mathrm{CCH}_3\cdot\mathrm{CH}_3$

C(CH₃)·CH₃. D.²⁰₄ 0,761, $n_D^{20} = 1,4525$, $E \Sigma_D + 0,80$.

Bei den Styrolen ändern sich die Normalwerte der Exaltationen folgendermaßen: C_6H_5 ·CH: CHR. $E \Sigma_a + 1,10$, $E \Sigma_D + 1,15$, $E \Sigma_{\gamma-a} + 45^{\circ}/_{\circ}$. — C_6H_5 ·C(R): CH₂. $E \Sigma_a$ 0,65, $E \Sigma_D + 0,70$, $E \Sigma_{\gamma-a} + 30^{\circ}/_{\circ}$. — C_6H_5 ·C(R'): C(R')(R). $E \Sigma_a + 0,40$, $E \Sigma_D + 0,45$, $E \Sigma_{\gamma-a} + 20^{\circ}/_{\circ}$. — 1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3, C_6H_5 ·CH(C_8H_5)·CH(C_8H_5)·CH: CH·C $_6H_5$. Kp.₁₁ 190—191°, D.^{21,8}₄ 0,9892, $n_D = 1,58749$, $E \Sigma_a + 1,08$, $E \Sigma_D + 1,15$, $E \Sigma_{\beta-a} + 43^{\circ}$, $\gamma - \alpha + 46^{\circ}/_{\circ}$. — $1,3,8^{\circ}$ -p-Menthadien (I.). D.²⁰₄ 0,856—0,862, $n_D^{20} = 1,4915$ —1,4947, $E \Sigma_D + 0,53$ —0,65. — $1,3,8^{\circ}$ -m-Menthadien (II.). D.²⁰₄ 0,859, $n_D^{20} = 1,4975$, $E \Sigma_D + 0,84$. — $1,3,8^{\circ}$ -m-Menthadien (III.). D.²⁰₄ 0,861, $n_D^{20} = 1,4932$ —1,5030, $E \Sigma_D + 0,53$ —1,09. — 1-Methyl-3-methencyclohexen-1 (IV.). Kp. 134—138°, D.^{18,8}₄ 0,8389, $n_D = 1,48723$, $E \Sigma$ für $\alpha + 0,87$, für $\alpha + 0,93$, für

II. Aldehyde. Crotonaldehyd, $\mathrm{CH_3} \cdot \mathrm{CH} : \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CHO}$. Kp. $103-104^\circ$, $\mathrm{D.}^{23,1}$ 0,8486, $\mathrm{n_p}^{23,1} = 1,43478$, $E \succeq \mathrm{für} \ \alpha + 1,77$, für $\mathrm{D} + 1,85$, für $\beta - \alpha + 49^\circ/_{\mathrm{O}}$, für $\gamma - \alpha + 55^\circ/_{\mathrm{O}} \cdot \mathrm{CHo}$, $\mathrm{CH_3} \cdot \mathrm{CH} : \mathrm{C(CH_3)} \cdot \mathrm{CHO}$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,32. - \alpha \cdot \mathrm{Methyl}$ β -äthylacrolein, $\mathrm{CH_3} \cdot \mathrm{CH} : \mathrm{C(CH_3)} \cdot \mathrm{CHO}$. $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,21. - \mathrm{Citral}$, $\mathrm{CH_3} \cdot \mathrm{C(CH_3)} \cdot \mathrm{CHO}$. $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,21. - \mathrm{Citral}$, $\mathrm{CH_3} \cdot \mathrm{C(CH_3)} \cdot \mathrm{CH} \cdot \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{CH_2} \cdot \mathrm{C(CH_3)} \cdot \mathrm{CHO}$. Kp. 15,6 114,6—115,6, D. 17, 0,8897, $\mathrm{n_p}^{17,1} = 1,48945$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} \mathrm{für} \ \alpha + 1,21$, für $\mathrm{D} + 1,28$, für $\beta - \alpha + 42^\circ/_{\mathrm{O}}$, für $\gamma - \alpha + 47^\circ/_{\mathrm{O}} \cdot - \mathrm{Phellandral}$ (I.). $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 0,77$. — Perillaaldehyd (II.). $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 0,78$. — Myrtenal (III.). $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,14$. — Dimerer Crotonaldehyd (IV.). $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,41$. — Benzaldehyd. $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,14$. — Dimerer Crotonaldehyd (IV.). $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,41$. — Benzaldehyd. $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. — Cyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, $\mathrm{n_p}^{13,3} = 1,49707$, $\mathrm{E} \succeq_{\mathrm{D}} + 1,02$. Gyclocitral (V.). Kp. 20 112—114°, D. 15,3 40,9566, D. 15,3 4

III. Ketone. Bei Benutzung der neuen Atomrefraktionen werden die Exaltationen höher, und die früher erwähnte Anomalie ($E\Sigma_a$ gleich oder größer als $E\Sigma_b$) verschwindet. α -Jonon (VI.). Kp.28 146,5–147,5°, D.21.3, 0,9298, $n_b^{22,3}=1,49842$, $E\Sigma$ für $\alpha+0,78$, für D+0,82, für $\beta-\alpha+28^\circ/_{0}$, für $\gamma-\alpha+31^\circ/_{0}$. —1-Methylcyclohexen-1-on-3 (VII.). Kp.22 94,5–95,5°, D.18.8, 0,9707, $n_b^{18,7}$ 1,49547, $E\Sigma$ für $\alpha+1,07$, für D+1,12, für $\beta-\alpha+40^\circ/_{0}$, für $\gamma-\alpha+43^\circ/_{0}$. — Carvenon (VIII.). Kp.19 117–117,5°, D.15.4, 0,9302, $n_b^{16,3}=1,48457$, $E\Sigma$ für $\alpha+0,72$, für D+0,75, für $\beta-\alpha+28^\circ/_{0}$, für $\gamma-\alpha+31^\circ/_{0}$. — Isophoroncarbonsäureäthylester (IX). Kp.10 142–143°, D.15.5, 1,0332, $n_b^{16,9}=1,48054$, $E\Sigma$ für $\alpha+0,58$, für D+0,60, für $\beta-\alpha+25^\circ/_{0}$, für $\gamma-\alpha+25^\circ/_{0}$. — Acetophenon, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$. Kp.12 83,5°, D.16.2, 1,0301, $n_b^{17,2}=1,53503$, $E\Sigma$ für $\alpha+0,60$, für D+0,65, für $\beta-\alpha+32^\circ/_{0}$. — Tanacetophoron (X.). $E\Sigma_b+0,87$. — Δ 6-Methyl-1-isopropyl-5-cyclohexenon-2 (XI.). $E\Sigma_b+0,44$.

Körperklasse:	Konjugiertes System	$E\Sigma$ -Refr.	$E\Sigma$ -Disp.
Aliphatische KW- stoffe	-CH_CH-CH-CH- -CH_CH-C(R)=CH- -CH>C-CH=CH-	1,90 1,10 1,10	50°/ ₀ — 45°/ ₀
Styrole {	$\begin{array}{c} -\text{CH} > \text{C} - \text{C(R)} = \text{CH} - \\ -\text{CH} > \text{C} - \text{C(R)} = \text{C(R)} - \\ -\text{CH} > \text{C} - \text{C(R)} = \text{C(R)} - \end{array}$	0,70 0,45	30% 20%
Hydroaromatische KW-stoffe	CH-CH_C(R) (R) C - CH ₂ - CH ₂ CH ₂ - CH - CH - C - CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ (R) C - CH - C - CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃ CH - CH ₂ - CH ₃ CH - CH - C(R) CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	0,8 bis 1,2 0,25	$40^{\circ}/_{\circ}$ $20^{\circ}/_{\circ}$
Acyclische Aldehyde Cyclische Aldehyde	CH = CH - CH = O C(R) = CH - CH = O CH = C(R) - CH = O CH - CH = O	1,80 1,25 1,00	50°/ ₀ 45°/ ₀
Acyclische Ketone Acyclische u. cyclische Ketone {	- CH ₂ - CH-C(R)=0 - C(R)=CH-C(R)=0 - CH=C(R)-C(R)=0	0,90 0,85 0,50	30-40%.
Säuren	CH=CHC(OH)=O CH=C(R)C(OH)=O	1,10 0,80	40%
Ester {	-CH=CH-C(OR)=O -CH=C(R)-C(OR)=O	0,80 0,50	30°/° 20°/°

IV. Säuren. Crotonsäure. $E\Sigma_a + 1,29$. — Angelicasäure. $E\Sigma_a + 0,76$. — Tiglinsäure. $E\Sigma_a + 0,76$. — Benzoesäure. $E\Sigma_a + 0,94$. — Geraniumsäure, $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C(CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Kp.₁₄ 158°, D.^{10,4} 0,9518, n_D^{20,2} = 1,48695, $E\Sigma$ für $\alpha + 1,05$, für D + 1,09, für $\beta - \alpha + 38^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 40^{\circ}/_{\circ}$.

V. Ester. Auch hier verschwindet bei Anwendung der neuen Atomrefraktionen die früher beobachtete Anomalie ($EM_a>EM_p$). Benzoesäuremethylester. Kp.11 83°, D.10,0, 1,0905, $\mathbf{n_p}^{16,0}=1,51810$, $E\geq$ für $\alpha+0,43$, für D+0,45, für $\beta-\alpha+24^0/_0$, für $\gamma-\alpha+25^0/_0$. Geraniumsäuremethylester, (CH₃)2C=CH·CH₂·C(CH₃)=CH·COOCH₃. Kp.14 117°, D.20,4 0,9220, $\mathbf{n_p}^{19,1}=1,47143$, $E\geq$ für $\alpha+0,79$, für D+0,82, für $\beta-\alpha+30^0/_0$, für $\gamma-\alpha+32^0/_0$. Itaconsäurediäthylester. Kp.13 111°, D.16,3 1,0500, $\mathbf{n_p}^{15,4}=1,44115$, $E\geq$ für $\alpha+0,10$, für D+0,10, für $\beta-\alpha+4^0/_0$, für $\gamma-\alpha+5^0/_0$. Itaconsäuredimethylester. $E\geq$ für $\alpha+0,06$, für D+0,04, für $\beta-\alpha+4^0/_0$, für $\gamma-\alpha+5^0/_0$. $-\epsilon$ -Keto- β -hexen- γ , δ , ζ -tricarbon-säuretriäthylester (XII.). EM_p +0,31.

Die Tabelle auf S. 520 gibt die sich vorläufig ergebenden Normalwerte der spezifischen Exaltationen. Die kursiv gedruckten Zahlen sind noch sehr unsicher. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 1—36. 1/7. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers und F. Eisenlohr, Spektrochemische Untersuchungen. (Dritte Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Säuren und Estern mit mehrfachen zusammenhängenden Konjugationen. Die Werte der folgenden Arbeit sind auf Grund der neuen Atomrefraktionen (vgl. vorst. Ref.) berechnet. Fortlaufende Ketten konjugierter Doppelbindungen, wie C—C—C—C—C—O sind als "gehäufte" Konjugation, Systeme, wie C—C—C—O als "gekreuzte" Konjugation bezeichnet. Wegen der erhöhten Neigung der hier untersuchten Verbb. zur Polymerisation, Oxydation und Addition, sowie wegen der Schwierigkeit der Trennung stereoisomerer oder desmotroper Körper finden sich in dem bis jetzt vorliegenden Material manche Widersprüche. — Die "Normalwerte" sind infolgedessen auch weniger sicher, lassen aber trotzdem bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen, die zur Konstitutionsbest. verwendet werden können.

I. Kohlenwasserstoffe. Hexatrien-1,3,5. CH2_CH-CH_CH_CH_CH2. Kp. 77–79°, D. 16,2, 0,74067, $n_{\alpha}^{16,2} = 1,47819$, $E \sum f \ddot{u} \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha + 82^{\circ}/_{\circ}$, $f \ddot{u} r \alpha + 2,90$, $f \ddot{u} r \alpha +$ γ-α +92%. Das Präparat war vermutlich nicht ganz einheitlich, so daß die wahren Exaltationen noch höher sein dürften. — Alloocimen, (CH_s)₂CH—CH—CH—CH— CH=C(CH₃)-CH=CH₂ (?). D.^{15,6}, 0,8119, $n_D^{15,6} = 1,54558$, $E \Sigma$ für $\alpha + 4,56$, für D +4.42, für $\beta-\alpha+154\%$, für $\gamma-\alpha+178\%$. Nach den beobachteten Werten ist das Alloocimen dem Ocimen nicht stereoisomer, sondern hat vielleicht obige Konstitution. — 1-Phenylbutadien, C₈H₅·CH_CH_CH_CH_CH₂. Kp.₁₅ 90°, F. -3,5°, D.¹⁶, 0,9309, $n_{\rm D}^{18} = 1,61283$, $E\Sigma$ für $\alpha + 3,51$, für D + 3,69, für $\beta - \alpha + 110^{\rm o}/_{\rm o}$, für $\gamma - \alpha$ +130°/₀. — 1-Phenylpentadien-1,3, C₆H₅·CH=CH=CH=CH=CH₃. Kp.₁₆ 116°, F. -4° , D. 13, 0,9384, $n_{\rm p}^{13} = 1,61114$, $E\Sigma$ für $\alpha + 3,17$, für D +3,37, für $\beta - \alpha$ CH_2-CH_3 . Kp_{-16} 128°, $D.^{12}$, 0,9253, $n_D^{-12}=1,60252$, $E\sum$ für $\alpha+3,23$, für D+3,53, für $\beta-\alpha+129^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+150^{\circ}/_{\circ}$. — 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3, $C_{e}H_{s}$. CH_CH_CH_CH_CH(CH₃)₂. Kp.₂₂ 143°, D.²⁰₄ 0,9248, $n_p^{20} = 1,58727$, $E\sum$ für $\alpha + 2.62$, für D + 2.83, für $\beta - \alpha + 123\%$, für $\gamma - \alpha + 143\%$. — 1-Phenyl-6-methylheptadien-1,3, C₈H₅ · CH=CH-CH=CH-CH₂-CH(CH₃)₂, Kp.₁₅ 146-147°, D.²⁰₄ 0.9508, $n_{D}^{20} = 1.58547$, $E\Sigma$ für α +1.60, für D +1.80, für β - α +117%, für γ-α +119%. Wahrscheinlich nicht ganz einheitliches Präparat. - 1-Phenyl-3-methylbutadien-1,3, C₈H₅·CH=CH-C(CH₃)=CH₂. Kp.₁₄ 123-124°, D.^{16,2} 0,9512, $n_{\rm D}^{18,2} = 1,54744$, $E\Sigma$ für $\alpha = -0,29$, für ${\rm D} = -0,21$, für $\beta = \alpha + 47^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma = \alpha$

+95°/₀. Polymerisiert sich offenbar bei der Dest. erheblich. — 1,3 · Dimethyls-5·(β-methylenpropen)-cyclohexen-3 (I.), Kp.₁₇ 103—106°, D.²²²²² ₄ 0,8619, n_p²²²³ = 1,52159, E∑ für α +1,90, für p +2,05, für β -α +84°/₀, für γ -α +94°/₀. — α-Phenylstyrol, (C₈H₆)₂C=CH₂, Kp.₁₀ 152,5–154°, D.²⁰ ₄ 1,0232, n_p²⁰ = 1,60849, E∑ für α +0,88, für p +0,95, für β-α +34°/₀, für γ -α +38°/₀. — α-Phenyl-β-methylstyrol, (C₈H₆)₂C=CH·CH₂. Kp.₈₄ 182—184°, F. 50—50,5°, D.²³² ₄ 0,9813, n_p²³² = 1,57913, E∑ für α +0,92, für p +1,01, für β-α +36°/₀, für γ -α +38°/₀. — α-Phenyl-β-isoamylstyrol, (C₈H₆)₃C=CH·C₅H₁₁. D.¹³4 0,9673, n_p¹³ = 1,5648, E∑_p +0,78.

Die bei den folgenden chlorhaltigen Körpern erhaltenen optischen Werte sind zweifelhaft. — *I-Methyl-I-dichlormethyl-4-methencyclohexadien-2,5* (II.). D.^{14,3}, 1,1800, $n_{\rm D}^{14,1}=1,55844$, $E\sum$ für $\alpha+0,89$, für D+0,94, für $\beta-\alpha+43^{\circ}/_{\rm o}$, für $\gamma-\alpha+41^{\circ}/_{\rm o}$. — *I-Methyl-I-dichlormethyl-4-äthencyclohexadien-2,5* (III.). D.^{15,3}, 1,1696, $n_{\rm D}^{15,3}=1,56343$, $E\sum$ für $\alpha+0,87$, für D+0,95. — *1,3-Dimethyl-I-dichlormethyl-4-äthencyclohexadien-2,5* (IV.). D.^{22,0}, 1,1412, $n_{\rm D}^{22,9}=1,55917$, $E\sum$ für $\alpha+0,99$, für D+1,05, für $\beta-\alpha+52^{\circ}/_{\rm o}$, für $\gamma-\alpha+53^{\circ}/_{\rm o}$. — *1,2,5-Trimethyl-1-dichlormethyl-4-methencyclohexadien-2,5* (V.). D.^{18,8}, 1,1448, $n_{\rm D}^{18,8}=1,55920$, $E\sum$ für $\alpha+0,91$, für D+0,96.

Methyläthylfulven (VI.). Kp.₄₀ 87,4—87,9°, D.^{20,9} 0,8772, $n_{\rm p}^{20,0} = 1,53702$, $E\sum$ für $\alpha + 2,00$, für p + 2,17. — Diäthylfulven (VII.). Kp.₄₀ 96,8—97,2, D.^{10,4} 0,8812,

 $n_D^{16,4} = 1,52997$, $E \sum f \ddot{u} \alpha + 1,52$, $f \ddot{u} r D + 1,66$.

Das vorstehende Material zeigt einen deutlichen Unterschied in der optischen Wrkg. zwischen gehäuften und gekreuzten Konjugationen; erstere verstärken sich in ihrer optischen Wrkg., letztere nicht. Jonen muß nach dem optischen Befund ($E\sum_{\mathbf{D}}+0.50$) die Konstitution VIII. haben. Beim Tropiliden (IX.) sind die bisher gefundenen optischen Werte infolge teilweiser Polymerisation oder Oxydation viel

zu niedrig.

II. Aldehyde und Ketone. Zimtaldehyd, CaHs. CH—CHO. Kp. 15 126,0 bis 127°, D. 16,7 4 1,0520, $n_D^{16,7} = 1,62346$, $E \Sigma$ im Mittel für $\alpha + 3,19$, für D +3,44, für β-α +141%, für γ-α +160%. – Sorbinsäuremethylketon, CH₃-CH=CH-CH=CH-CO-CH₃. Kp.₂₈₋₂₀ 88°, D.^{18,7} 0,8946, $n_D^{18,9} = 1,51767$, $E \Sigma$ für $\alpha + 3,09$, für D +3,34, für $\beta-\alpha+142^{\circ}/_{\circ}$. — Pseudoionon, (CH₃)₂C=CH-CH₂-CH₂-C (CH_3) CH CH CH CH CO CH_3 , $Kp_{.23}$ 167 -168° , $D_{.24}$ 0,8973, $n_p^{18,8} = 1,53116$, $E\Sigma$ im Mittel für $\alpha+2.68$, für p+2.88, für $\beta-\alpha+129^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+150^{\circ}/_{\circ}$ — Benzalacetophenon, F. 62°, D. 824, 1,0712, $n_D^{62,3} = 1,64578$, $E\Sigma$ für $\alpha + 2,98$, für D +3,22, für $\beta-\alpha+144^{\circ}/_{\circ}$. Benzalaceton, $C_{e}H_{5}\cdot CH=CH-CO-CH_{3}$. Kp.-9 $126-128^{\circ}$, D.^{47,3}, 1,0076, $n_{D}^{47,3} = 1,58241$, $E\Sigma$ für $\alpha + 2,60$, für D +2,81, für $\beta - \alpha + 106^{\circ}/_{\circ}$. — γ -Benzalmethyläthylketon, $C_8H_5 \cdot CH = C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, $Kp_{\cdot 10}$ 124,5 bis 125°, D.40.2, 1,0072, $n_{\rm p}$ 40.2 = 1,57202, $E\sum$ für α +1,97, für p +2,10, für β - α +91°/0. - Benzalacetylaceton, CoH3 · CH = C(CO - CH3)2. Kp.12 172-173,5°, D.17,3 1,0928, $n_D^{17,3} = 1,58464$, $E\Sigma$ für $\alpha + 2,02$, für D +2,17, für $\beta - \alpha + 107^{\circ}/_{\circ}$ β-Jonon (X.). Kp₋₂₄ 150–151°, D.^{19,6} 0,9445, $n_p^{-18,9} = 1,51977$, $E \Sigma$ für α +1,30, für D +1,40, für $\beta-\alpha+75^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+84^{\circ}/_{\circ}$. — Benzophenon, $C_{e}H_{5}-CO-C_{e}H_{5}$. Stabile Form: D.53.5, 1,0828, $n_{D}^{45.2}=1,59750$, $E \sum$ für $\alpha+0.98$, für D +1,09, für $\beta - \alpha + 44^{\circ}/_{\circ}$. Labile Form: D.^{23,4}, 1,1076, $n_{D}^{23,4} = 1,60596$, $E \sum f \ddot{u} + 0,83$, für D +0.91, für $\beta-\alpha+40^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+41^{\circ}/_{\circ}$. — 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-ketocyclohexadien-2,5 (XI.). Kp. 137°, D. 58,8, 1,2590, $n_{\rm D}^{56,2}=1,53424$, E^{\sum} im Mittel für $\alpha + 0.65$, für D + 0.69, für $\beta - \alpha + 29^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 30^{\circ}/_{\circ}$.

Während die bisher erwähnten mehrfach ungesättigten Ketone bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, existieren auch solche, die sich vorläufig nicht in den allgemeinen Rahmen einfügen lassen. — Phoron, $(CH_3)_*C=CH=CO-CH=C$ $(CH_3)_*$. Die gefundenen optischen Exaltationen sind weit höher, als die allgemein angenommene Formel verlangt. $(E\sum$ im Mittel für α +2,07, für D +2,21, für

 $β-α+91^{\circ}/_{\circ}$.) Wahrscheinlich ist Phoron keine einheitliche Substanz. — Propenylphenylketon, $C_{\circ}H_{\circ}\cdot CO\cdot CH=CH-CH_{\circ}$. Läßt sich nicht frei von Polymerisationsprodd. darstellen. — Eucarvon (XII.). Kp.₉₂ 99—100°, D.^{14,8} 0,9517, n_p^{17,6} = 1,51041, $E\Sigma$ für α+1,27, für p+1,37, für $β-α+74^{\circ}/_{\circ}$, für $γ-α+84^{\circ}/_{\circ}$. Wahrscheinlich ist die dem konjugierten System nahe stehende gem. Dinethylgruppe die Ursache der verhältnismäßig niedrigen Exaltationen. — 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadicn-3,5-on-2 (XIII.). Kp.₁₀ 109°, D.^{33,5} 4,2700, n_p^{33,5} = 1,53284, $E\Sigma$ im Mittel für α+0,49, für p+0,56, für $β-α+49^{\circ}/_{\circ}$. Die Methyldichlormethylgruppe scheint einen noch weit stärkeren optischen Einfluß auszuüben, als die gem. Dimethylgruppe.

III. Ester. Zimtsäuremethylester. D.^{21,4}, 1,0881, $n_D^{21,4} = 1,57661$, $E \sum$ für α +1,94, für D +2,08, für $\beta-\alpha+96^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+111^{\circ}/_{\circ}$. — Allozimtsäuremethylester. D.^{22,9} 1,0761, $n_D^{22,0} = 1,55616$, $E \Sigma$ für $\alpha + 1,43$, für D +1,52, für $\beta - \alpha$ $+67^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 76^{\circ}/_{\circ}$. — Zimtsäureäthylester. D.²⁰, 1,0490, $n_{\rm p}^{20} = 1,55982$, $E \geq 1$ für α +1,95, für D +2,10, für β - α +92%, für γ - α +105%. – Allozimtsäureāthylester. D. 22,1, 1,0465, $n_D^{22,1} = 1,54416$, $E \sum$ für $\alpha + 1,36$, für D + 1,45, für $\beta - \alpha + 63^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 72^{\circ}/_{\circ}$. — Zimtsäureamylester, Kp.₂₉ 192°, D.²⁰, 0,9992, $n_D^{20} = 1,5385, E\Sigma_D + 1,78. - \alpha$ -Methylzimtsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH - C(CH_3)$ - $^{\text{COOC}_2\text{H}_5}$. Kp.₃₀ 162 — $^{163^{\circ}}$, D. $^{20.6}$ 4 1,0321, $^{20.6}$ 6 = 1,54753, $E\sum$ für α +1,60, für D +1,72, für $\beta-\alpha$ +72%, für $\gamma-\alpha$ +81%. — β -Methylzimtsäureäthylester, C_8H_8 . $C(CH_3)$ CH $COOC_2H_5$. Kp., 138-138,5°, $D.^{16,6}$, 1,0392, $n_p^{16,6} = 1,54558$, $E\Sigma$ für α +1,32, für D +1,42, für $\beta-\alpha$ +58%, für $\gamma-\alpha$ +64%. – α -Benzylzimtsäureäthylester, C_6H_5 CH=C(CH₂· C_6H_5)—COOC₂H₅. F. 38—39°, Kp.₈₀ 227—229°, D.²⁰, 1,0831, $n_{\rm D}^{16,1}=1,58850$, $E\Sigma$ für α +1,12, für D +1,20, für $\beta-\alpha$ +52°/₀, für $\gamma - \alpha + 57^{\circ}/_{\circ}$. — α -Phenylzimtsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH = C(C_6H_5) - COOC_2H_5$. F. 28°, ${
m Kp_{*}\,214-215^{\circ},\,\,\,D.^{18,2}\,\,1,0971,\,\,\,n_{D}^{-18,6}\,1,59723,\,\,E^{\sum}}$ für lpha +1,35, für D +1,44, für $\beta-\alpha+74^{\circ}/_{\circ}$. — Benzalmalonsäurediäthylester, $C_{\circ}H_{\circ}\cdot CH = C(COOC_{\circ}H_{\circ})_{\circ}$, $Kp_{\cdot 14}$ 189 bis

190°, D.°°, 1,1045, $n_D^{20.1} = 1,538\,94$, $E \sum$ für $\alpha + 1,62$, für D + 1,73, für $\beta - \alpha + 90$ % für $\gamma - \alpha + 101$ %. — 1-Methylcyclohexen-1-methylcarbonsäureäthylester-3 (XIV.) Aus Methylcyclohexenon, Bromessigester und Zink. Farbloses Öl. Kp.15 133,5—135%, D.¹8,⁰, 0,9987, $n_D^{17.3} = 1,533\,12$, $E \sum$ für $\alpha + 2,28$, für D + 2,44, für $\beta - \alpha + 123$ % für $\gamma - \alpha + 135$ %. — 1,5-Dimethylcyclohexen-1-methencarbonsäureäthylester-3 (XV.). Kp.15 145—147°, D.²0,⁰, für $\gamma - \alpha + 113$ %. — Atropasäureäthylester, CH₂=C(C₆H_δ)—COOC₂H₅. Farbloses Öl, Kp.16 124—124,4°, D.¹8,¹4 1,0508, $n_D^{16,1} = 1,52605$, $E \sum$ im Mittel für $\alpha + 0,48$, für D + 0,51, für $\beta - \alpha + 23$ %, für $\gamma - \alpha + 27$ %. — 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäuremethylester-2 (XVI.). Kp.16 79—81°, D.¹8,⁴ 0,9965, $n_D^{18,2} = 1,475\,45$, $E \sum$ im Mittel für $\alpha + 0,05$, für D + 0,07, für $\beta - \alpha + 11$ %, für $\gamma - \alpha + 12$ %.

Cinnamylidenessigsäureisopropylester, $C_6H_6 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOC_8H_7$. Gelbes Öl, $Kp._9$ 169°, $D.^{18}_4$ 1,0256, $n_D^{13,7} = 1,60663$, $E \sum$ für $\alpha + 3,60$, für D + 3,94, für $\beta - \alpha + 210^{\circ}/_{\circ}$. — Cinnamylidenmalonsäurediamylester, $C_6H_6 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CH \cdot CCOOC_2H_6/_{\circ}$. $Kp._{12}$ 212—214°, $D.^{19,8}_4$ 1,0870, $n_D^{19,8} = 1,61599$, $E \sum$ für $\alpha + 3,13$, für D + 3,52, für $\beta - \alpha + 313^{\circ}/_{\circ}$. — Cinnamylidenacetessigester, $C_6H_6 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot C(CO \cdot CH_9) \cdot COOC_2H_6$. $Kp._{18}$ 217—220°, $D.^{17,4}_4$ 1,0823, $n_D^{17,4} = 1,61550$, $E \sum$ für $\alpha + 3,89$, für

D +4,18, für $\beta - \alpha + 279^{\circ}/_{\circ}$.

Aliphatische Ester. Sorbinsäureäthylester, CH3. CH: CH. CH: CH. COOC, H5. $\text{Kp}_{.14}$ 76°, $\text{D}_{.}^{20,2}$ 0,9560, $\text{n}_{\text{D}}^{20,2} = 1,50227$, $E \sum \text{für } \alpha + 2,26$, für D + 2,44, $\text{für } \beta - \alpha$ $+116^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha+128^{\circ}/_{\circ}$. $-\beta,\delta$ -Dimethylsorbinsäureäthylester, (CH₃)₂C:CH·C $(CH_3): CH \cdot COOC_9H_5$. $Kp_{-30} 105,5-107^{\circ}, D_{-101} 0,9281, n_D^{-10,7} = 1,46548, E <math>\Sigma$ für $\alpha + 0.58$, für D + 0.62, für $\beta - \alpha + 29^{\circ}/_{0}$, für $\gamma - \alpha + 34^{\circ}/_{0}$. — Fumarsäurediäthylester. D. 16,8, 1,0537, $n_D^{15,4} = 1,44150$, $E \sum f \ddot{u} r \alpha + 0,64$, $f \ddot{u} r D + 0,67$, $f \ddot{u} r \beta - \alpha$ $+25^{\circ}/_{0}$, für $\gamma-\alpha+28^{\circ}/_{0}$. — Fumarsäuredipropylester. D.²⁰, 1,0220, $n_{D}^{20}=1,44347$, $E \sum$ für $\alpha + 0.39$, für D + 0.37, für $\beta - \alpha + 16^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 17^{\circ}/_{\circ}$. Fumarsäurediamylester. Kp.₁₀ 165°, D.²⁰, 0,9696, $n_D^{20} = 1,4495$, $E \sum_D + 0,49$. — Mesaconsäuredimethylester. D^{20}_{4} 1,1210, $n_{D}^{20} = 1,45568$, $E \sum f \ddot{u} \alpha + 0,57$, $f \ddot{u} p + 0,59$, $f \ddot{u} \beta - \alpha + 31\%$ für $\gamma - \alpha + 34^{\circ}/_{\circ}$. — Mesaconsäurediäthylester. Kp.₁₂ 113—114°, D.^{14,8} 1,0504, n_D^{16,3} = 1,45092, $E \Sigma$ im Mittel für α +0,58, für D +0,61, für β - α +29%, für γ - α $+31^{\circ}/_{\circ}$. — Mesaconsäurediamylester. Kp. 183–184°, D. 20, 0,9698, $n_{\rm p}^{20}=1,4548$, $E \Sigma_{\rm D} + 0.47$. — Maleinsäuredimethylester. D.2°, 1,1517, $n_{\rm D}^{20} = 1.44150$, $E \Sigma$ für $\alpha + 0.23$, für D + 0.22, für $\beta - \alpha + 12\%$, für $\gamma - \alpha + 11\%$. — Maleinsäurediäthylester, Kp.₁₂ 107—108°, D.^{16,4}, 1,0692, $n_p^{16,2} = 1,44261$, $E \sum$ im Mittel für $\alpha + 0,33$, für D +0.34, für $\beta-\alpha$ $+11^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma-\alpha$ $+12^{\circ}/_{\circ}$. — Maleinsäuredipropylester. D.²⁰, 1,0290, $n_{\rm D}^{20} = 1,44372$, $E \sum$ für α +0,19, für D +0,20, für $\beta - \alpha$ +9°/0, für $\gamma - \alpha$ +9°/0. — Maleinsäurediamylester. Kp.₂₉ 170°, D.²⁰, 0,9747, $n_{\rm D}^{20} = 1,4472$, $E \sum_{D} +0,22.$ — Citraconsäuredimethylester. Kp., 94–95°, D., 10,8, 1,1248, $n_{D}^{17,2} =$ 1,45107, $E \Sigma$ im Mittel für α +0,36, für D +0,37, für β - α +19%, für γ - α $+20^{\circ}/_{\circ}$. — Citraconsäurediäthylester. Kp.₁₁ 107,5—108°, D.^{17,2}, 1,0444, $n_{\rm p}^{14.9}$ = 1,446 30, $E \sum$ für $\alpha + 0,45$, für D + 0,46, für $\beta - \alpha + 16\%$, für $\gamma - \alpha + 15\%$. Citraconsäurediamylester. Kp. 179, D. 20, 0,9661, $n_{\rm p}^{20}=1,4500, E \sum_{\rm p}+0,31.$ Citraconsäureanhydrid. D. 20, 1,2452, $n_{\rm p}^{20}=1,47166, E \sum_{\rm p}$ für $\alpha+0,76$, für D +0.79, für $\beta-\alpha+31\%$, für $\gamma-\alpha+34\%$. — Aconitsäuretriäthylester, C₂H₃OOC— $CH = C(COOC_2H_5) - CH_2 - COOC_2H_5. \text{ Kp.}_9 159 - 159,5^{\circ}, D.^{17,0}_4 1,1159, n_D^{14,5} = 1,45771,$ $E\Sigma$ im Mittel für $\alpha + 0.39$, für D + 0.41, für $\beta - \alpha + 22^{\circ}/_{\circ}$, für $\gamma - \alpha + 22^{\circ}/_{\circ}$ — Aconitsäuretriamylester. Kp. 26 241—243°, D. 20, 1,0029, $n_{\rm p}^{20} = 1,4572$, $E \sum_{\rm p}$ +0,19.

Äthylidenacetessigester, CH₃·CO·C(\equiv CH·CH₃)=COOC₂H₅. Kp_{·12.5} 98–100°, D.¹⁸, 1,0231, n_p¹⁸ = 1,45283, $E\sum$ im Mittel für α +0,48, für D +0,51, für β - α +23°/₀, für γ - α +24°/₀. — Isopropylidenacetessigester, (CH₃)₂C:C(CO·CH₃)·

COOC₂H₅. Kp.₁₅ 104—105°, D.¹¹³₀, 0,9959, n_p¹⁰₀° = 1,45233, $E \ge$ im Mittel für α +0,69, für D +0,71, für $\beta-\alpha$ +20°/₀, für $\gamma-\alpha$ +22°/₀. — Äthylidenmalonsäurediäthylester, CH₃·CH: C(COOC₂H₅)₂. Aus Malonester, Acetaldehyd, Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Kp._{17,5} 117—119°, D.¹⁰₅⁵, 1,0426, n_p¹⁰₁¹ = 1,44084, $E \ge$ für α +0,26, für D +0,27, für $\beta-\alpha$ +12°/₀, für $\gamma-\alpha$ +13°/₀. — Isopropylidenmalonsäurediäthylester, (CH₃)₂C=C(COOC₂H₅)₂. Kp.₀ 110,5—111,5°, D.¹⁰₅⁴ 1,0284, n_p¹¹ = 1,44857, $E \ge$ für α +0,46, für D +0,47, für $\beta-\alpha$ +18°/₀, für $\gamma-\alpha$ +18°/₀.

Das hier untersuchte Material zeigt im allgemeinen bekannte Erscheinungen. Die gehäuften Konjugationen rufen sehr starke Exaltationen hervor. Störungen setzen diese Exaltationen in der üblichen Weise herab. Bei den α-substituierten Zimtestern nehmen die Exaltationen mit zunehmender Größe des Substituenten ab. β-Methylzimtester besitzt geringere Exaltationen als α-Methylzimtester, doch ist noch nicht entschieden, ob hier eine Gesetzmäßigkeit vorliegt. Der Unterschied in der optischen Wrkg. von Häufung und Kreuzung der Doppelbindungen ist auch hier der schon bekannte, doch zeigen die Ester vom Typus der Fumar- und Maleinsäureester besondere Verhältnisse. Bei Stereoisomerie scheint die Regel zu gelten, daß die labilen Isomeren die geringeren Exaltationen zeigen. Das vorliegende Material erlaubt noch nicht die Ableitung bestimmter Normalwerte, doch geben die in folgender Tabelle zusammengestellten rohen Mittelzahlen ein ungefähres Gesamtbild:

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$ -Refr.	$E \Sigma$ -Disp.
KW-stoffe {	$\begin{array}{c} -\mathrm{CH} = \mathrm{C(R)} - \mathrm{CH} = \mathrm{CH} - \mathrm{CH} = \mathrm{CH} - \\ -\mathrm{CH} > \mathrm{C} - \mathrm{C} = \mathrm{CCH} - \\ -\mathrm{CH} > \mathrm{C} \end{array}$	3,4 1,0	130°/ ₀ 40°/ ₀
Aldehyde	-CH=C(R)-CH=CH=CH=O	3,3	150°/0
Ketone	-CH=CH-CH=CH-C(R)=O -CH=C(R)-CH=CH-C(R)=O -CH=C(R)-CH=C(R)-C(R)=O -CH=CH>C-C-C <chch>CH=CH-CH-C(R)=O</chch>	3,3 2,7 2,1 1,0	145°/ ₀ 110°/ ₀ 95°/ ₀ 45°/ ₀
Ester		2,4 2,0 1,5 0,5	120°/ ₀ 100°/ ₀ 75°/ ₀ 25°/ ₀

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 37-121. 1/7. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Georges Baume und F. Louis Perrot, Über Schmelzkurven von Gasgemischen: Systeme aus Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff mit Methylalkohol und Methyläther. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1905; C. 1911. I. 1803.) Schwierigkeiten, homogene Gemische mit CO_2 zu erhalten, machten eine Abänderung des früher verwendeten App. nötig. — Die Schmelzkurven der Systeme (CH_3)20- CO_2 , CH_3OH-CO_2 und CH_3OH-H_2S zeigen kein Maximum, dagegen zeigt die Kurve des Systems (CH_3)20- H_2S ein ausgesprochenes Maximum bei $-148,5^\circ$ entsprechend der Molekularverb. (CH_3)20 + H_2S , welche also der Liste der Oxoniumverbb. zuzufügen ist. Die negativen Resultate der beiden Systeme mit Methylalkohol stehen im Einklang mit den neueren Ansichten über den Mechanismus der Substitutionsrkk. (vgl.

- P. A. Guye, Journ. de Chim. physique 8. 119; C. 1910. II. 857.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1763-65. [19/6.*].)

 BLOCH.
- D. E. Tsakalotos, Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs der Äther. FRIEDEL hat wahrscheinlich gemacht, daß das Sauerstoffatom des Methyläthers basische Eigenschaften besitzt und Chlorwasserstoff zu addieren vermag. Mc Intosh hat aus der Gestalt der Schmelzkurve der Gemische von Äthyläther und HBr ebenfalls auf eine Verb. dieser beiden Komponenten geschlossen. Vf. untersucht die Zähigkeit und die Dichte der Gemische von Essigsäure und Äthyläther und von Trichloressigsäure und Äthyläther. Aus der Gestalt der Kurven schließt er, daß die Äther sich gegen SS. wie schwache Basen verhalten. Sie vereinigen sich mit starken SS. wie Trichloressigsäure zu Molekularverbb., nicht aber mit schwachen SS. wie Essigsäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 519—23. 5/6. [3/4.] Athen. Chem. Lab. d. Univ.)
- W. A. Drushel und G. A. Linhart, Über die Hydrolyse von Metallalkylsulfaten. Kremann (Monatshefte f. Chemie 31. 165; C. 1910. II. 442) hatte gefunden, daß die Zers. äthylschwefelsauren Bariums in wss. Lsg. durch verd. Salzsäure verzögert wird. Die Vff. können dieses Ergebnis nicht bestätigen. Sie finden vielmehr, daß äthylschwefelsaures Barium und Äthylschwefelsäure in wss. Lsg. selbst bei höheren Tempp. außerordentlich langsam zers. werden, schneller aber in Ggw. von Salzsäure. Es wird die Annahme gemacht, daß die beiden Ester in Ggw. wss. Salzsäure gleiche Beständigkeit besitzen, und daß ihre Zers. molekular verläuft:

$Ba(C_2H_5SO_4)_2 + H_2O = BaSO_4 + C_2H_5SO_4H + C_2H_5OH.$

Der Zerfall geht wahrscheinlich in mehreren Stufen vor sich. Bei Einführung der Dissoziationskonstanten der Ester und der katalysierenden SS. werden die Geschwindigkeitskonstanten noch besser. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 51—60. Juli. Kent. Chem. Lab. Yale Univ.)

MEYER.

Panchanan Neogi, Trialkylammoniumnitrite und Nitrite der Basen der Pyridin- und Chinolinreihe. I. (Vgl. Rây, Rakshit, S. 194.) Triäthylammoniumnitrit, N(C₂H₅)₃HNO₂, Krystalle mit 1H₂O aus W., sll. in W., A., swl. in Ä., verliert im Vakuum über H₂SO₄ W., sehr hygroskopisch, sublimiert im Vakuum bei 70—75° in schönen Nadeln unter teilweiser Zers., explodiert beim direkten Erhitzen; ist mit Wasserdampf merklich flüchtig. — Pyridiniumnitrit geht in Lsg. so schnell in Nitrat über, daß es nicht isoliert werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1252—54. Juni. Eastern Bengal, India. Rajshahi College. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Hantzsch und O. K. Hofmann, Über den Molekularzustand organischer Ammoniumhaloide in nicht dissoziierenden Medien. Bestst. des Mol.-Gew. ergeben, daß organische Ammoniumhaloide in indifferenten Medien meist im polymolekularen Zustand vorhanden sind; doch liegt nicht Polymerie, sondern Assoziation vor. Denn die Mol.-Geww. variieren in demselben Medium nach der Natur der Anionen, derart, daß das Mol.-Gew. von Chlorid über Bromid (Rhodanid) bis zum Jodid steigt. Ferner zeigt ein und dasselbe Salz in verschiedenen, nicht dissoziierenden Mitteln je nach deren größerer oder geringerer assoziierender Kraft größere oder geringere Mol.-Geww. Endlich kann man bisweilen in demselben Mittel ein Steigen des Mol.-Gew. mit der Konzentration beobachten. — Da schon Spuren von A. oder W. den Assoziationsfaktor der Salze verkleinern, so wurde für die Unterss. absolutes Chloroform verwendet. Man gewinnt dieses aus dem Handelspräparat, wenn man es zur Entfernung des A. 1/4 Stde. mit konz. H₂SO₄ schüttelt, hierauf mehr

mals mit verd. Sodalsg., dann mit W. wäscht, schließlich über frisch geglühter Pottasche trocknet und filtriert. Im Dunkeln, über geglühter Pottasche, hält sich dieses Chlf. sehr lange unverändert. Als Siedekonstante ergab sich mit Hilfe von Phenylacridin 39,25 (BECKMANN: ca. 39).

Untersucht wurden $NH_3(C_5H_{11})Cl$, $NH_2(CH_3)_2 \cdot Cl$, $NH_2(C_2H_5)_2Cl$, $NH(C_2H_5)_3Cl$, N(C₃H₇)₄Cl und N(C₃H₇)₄J. Diese in Chlf. ll. Salze sind sehr hygroskopisch; das Trocknen geschah meist durch Überleiten von trockener Luft bei Tempp. bis 130° während mehrerer Tage. Nur Salze, die sich durch Halogenbest. als rein erwiesen hatten, wurden zur Mol.-Gew.-Best. (Siedemethode) verwendet. - Aus der tabellarischen Zusammenstellung geht hervor, daß kein einziges Alkylammoniumchlorid in Chlf. monomolekular ist. Die Molgewichte der Tetralkylammoniumsalze sind unabhängig von der Verdünnung. Tetrapropylammoniumjodid erscheint konstant pentamolekular. Das Chlorid ist höchstwahrscheinlich trimolekular. — Triäthyl-, Diäthyl- und Dimethylammoniumchlorid zeigen mit steigender Konzentration auch steigende u. bisweilen sogar stark abweichende Mol.-Geww. (hygroskopisch?). Triäthylammoniumchlorid erscheint etwa dimolekular, Dimethyl- u. Diäthylammoniumchlorid im Maximum pentamolekular. Die früheren Bestst. an Dimethylammoniumchlorid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1045) sind durch Spuren W. etwas zu niedrig ausgefallen. - Abweichend verhält sich Isoamylammoniumchlorid, welches keine merkliche Siedepunktserhöhung zeigt. Das Salz dürfte so stark assoziiert sein, daß der Grad nicht mehr bestimmt werden kann. — Demnach ist die Assoziation der Alkylammoniumsalze in Chlf. nicht merklich abhängig von ihren Mol.-Geww., wohl aber vom Substitutionsgrade u. der Natur der Halogene. Sie sinkt mit Zunahme der Zahl der Alkyle, ist aber auch geringer bei Chloriden als bei Jodiden.

Für Methylphenylacridoniumchlorid, -bromid und -jodid (I.) in Chlf. fanden Vff. erheblich höhere Werte als Leupold (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 68; C. 1909. I. 545). Die Lsg. des Chlorids in Chlf. ist grüngelb, des Bromids hellrot, des Rhodanids rot, des Jodids tiefrot; Chlorid und Bromid di- bis trimolekular, Rhodanid tri- bis tetramolekular, Jodid pentamolekular. — Daß die quaternären Ammoniumsalze auch hier in Lsg. stärker assoziiert sind als die tertiären, zeigt das Verhalten

$$I. \ \left[C_6 H_5 \cdot C \underbrace{C_6 H_4}_{C_6 H_4} N \cdot C H_3 \right] (Cl, Br, SCN, J) \\ II. \ C_6 H_5 \cdot C \underbrace{C_6 H_4}_{C_6 H_4} NH \cdot X$$

der einfachen Phenylacridoniumhaloide (II.) in Chlf.; Chlorid, Lsg. gelbbraun; Jodid, Lsg. hellrot. Diese Salze sind, unabhängig von der Natur des Halogens, selbst in Chlf. nur wenig assoziiert. — Weniger indifferente Mittel (Pyridin, Phenol) lösen selbst das pentamolekulare Methylphenylacridoniumjodid in Einzelmoleküle auf. — Aliphatische und aromatische Ammoniumhaloide von gleichem Substitutionsgrade sind in gleichen Medien etwa gleich stark assoziiert. — Alle untersuchten Salze sind also in Chlf. stark assoziiert, bilden daher im festen Zustande wohl sehr große Molekularkomplexe. Die Tendenz, in kleinere Aggregate zu zerfallen, nimmt bereits in Chlf. meist mit der Verdünnung zu und wird in Pyridin u. Phenol vollständig, da in diesen Medien alle Salze nur als Einzelmoleküle gelöst sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1776—83. 8/7. [1/6.].)

Martin Onslow Forster und Sidney Herbert Newman, Die Triazogruppe. Teil XVIII. β -Triazoäthylamin. (Teil XVIII: Journ. Chem. Soc. London 99. 244; C. 1911. I. 1056.) β -Triazoäthylamin, $C_2H_6N_4=N_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, aus 50 g β -Bromäthylaminhydrobromid in 120 ccm W. und 36 g Natriumazid bei 6-stdg. Erhitzen; man macht alkal. und destilliert mit Dampf; farblose Fl., $Kp_{.50}$ 63,5°, D. 15 1,0488; entwickelt mit konz. H_2SO_4 lebhaft N; Sn und HCl reduzieren zu Äthylendiamin. $C_2H_6N_4\cdot HCl$, farbl. Nadeln, F. 72°. — Benzoylderivat, $C_9H_{10}NO_4$,

farbl. Öl. – β-Triazoäthylphthalimid, C₁₀H₈O₂N₄ = C₆H₄<(CO)₂>N·CH₂·CH₂·N₅, aus 10 g Bromäthylphthalimid in 25 ccm A. u. 3,5 g NaN3 in etwas W. bei 5-stdg. Erhitzen, gelbliche Nadeln aus A., F. 58°; konnte nicht hydrolysiert werden. p-Nitrobenzal-β-triazoathylamin, CoHoO2N5 = O2N·C6H4·CH: N·CH2·CH2·N3, aus p-Nitrobenzaldehyd und β-Triazoäthylamin bei 2-stdg. Erhitzen in verd. A., rechtwinklige Tafeln aus PAe., F. 71°, l. in Aceton, Chlf., A., Bzl. - p-Toluol-β-triazoäthylsulfonamid, C9H12O2N4S = CH3 · C6H4 · SO2 · NH · CH2 · CH2 · N3, aus \$\beta\$-Triazoäthylamin und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, Nadeln aus PAe., F. 64°, wl. in PAe., Il. in Bzl. u. anderen organischen Fll. — β-Triazoäthylcarbamid, C₃H₇ON₅ = Na·CH2·CH2·NH·CO·NH2, aus 2 g Triazoathylaminhydrochlorid u. KCNO in etwas W., Krystallschuppen aus Bzl., F. 59°, unl. in PAe., ll. in A., W. — symm. Phenylβ-triazoäthylcarbamid, C9H11ON6 = N3 · CH2 · CH2 · NH · CO · NH · C6H5, aus 1 g B-Triazoathylamin u. 1,4 g Phenylcarbimid in Bzl., Nadeln aus Bzl., F. 99°, ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in sd. W., PAe. - symm. Phenyl-β-triazoathylthiocarbamid, C9H11N5S = N3 · CH2 · CH2 · NH · CS · NH · C6H5, aus Triazoathylamin u. Phenylthiocarbimid in Bzl., rhombische Tafeln aus PAe., F. 64°, ll. in Methylalkohol, Chlf., Bzl., wl. in PAe., sd. W. - β-Triazoäthylchinoliniumjodid, C₁₁H₁₁N₄J = C₉H₇N (CH. · CH. · N.) · J, aus Triazoäthyljodid und Chinolin bei mehrtägigem Stehen, goldgelbe Prismen aus A., F. 162-164°, nachdem es bei 162° plötzlich tiefrot geworden ist, ll. in h. A. Chloroplatinat, C22H22N8. PtCl8, bräunliche Nadeln aus W., F. 2000 (lebhaftes Aufschäumen), unl. in sd. A. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1277-82. Juni. London. South Kensington. Royal College of Science.)

Kennedy Joseph Previté Orton, Muriel Gwendolen Edwards und Harold King, Die Reinigung der Essigsäure. Die Befreiung der Essigsäure von den Verunreinigungen, die mit Chlor u. Brom reagieren u. Träger der Adamkiewiczschen Proteinrk. sind, gelingt durch einmalige Dest. über P₂O₅, wenn man von einer nicht unter 16° schm. S. ausgeht. Man erhält in 80-90°/₀ Ausbeute eine S. vom F. 16,4-16,5°, die 0,009 bis höchstens 0,04 g Essigsäureanhydrid (vgl. das folgende Ref.) in 100 cem enthält, und die auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln keine Veränderungen beim Aufbewahren erleidet. Die Reinigung durch fraktionierte Dest. verläuft nur langsam u. ist mit großen Materialverlusten verbunden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1178-81. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.)

Muriel Gwendolen Edwards und Kennedy Joseph Previté Orton, Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Essigsäureanhydrid in der Essigsäure. 2 g (event. mehr) 2,4-Dichloranilin, das sich unter den erprobten Anilinen als besonders brauchbar erwiesen hat, läßt man mit 100 ccm der zu untersuchenden Essigsäure mehrere Stunden bei 16° stehen, wobei vorhandenes Essigsäureanhydrid sehr schnell in Dichloranilid verwandelt wird, ohne daß seitens der Essigsäure eine nachweisbare Acetylierung bewirkt wird. Das Verf. ist auch für verd. Essigsäure anwendbar, da die Anilidbildung so sehr viel schneller als die Hydrolyse verläuft, daß letztere keine Fehlerquelle bildet. Man verd. nun auf 20°/0 ige Essigsäure, zieht mit Chlf. aus und wäscht die chloroformische Lsg. zur Entfernung überschüssigen Anilins mit 10°/0 ig. HCl. Das im Chlf. gebliebene Anilid wird mittels Chlorkalk u. 50°/0 ig. Essigsäure in das Chloramin (ORTON, JONES, Journ. Chem. Soc. London 95. 1456; C. 1909. II. 1221) verwandelt u. letzteres jodometrisch bestimmt. Das Verf. ist bei einer Empfindlichkeit von 1:20000 hinreichend genau. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1181—85. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

M. A. Rosanoff, Louise Gulick und Herbert K. Larkin, Die Darstellung von Acetamid. Bei der HOFMANNschen Methode zur Darst. von Acetamid muß

man in geschlossenen Gefäßen Ammoniumacetat auf 220° erhitzen. Die hohe Temp. ist erforderlich, da sonst die Rk. zu langsam verläuft, während das Gleichgewicht zwischen NH₂COCH₃, W. und NH₄CO₂CH₃ sehr nahe an derselben Stelle liegt wie bei 140° (vgl. MENTSCHUTKIN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 445). Infolgedessen tut ein Katalysator bei niederer Temp. den gleichen Dienst. Als solchen benutzen Vff. Essigsäure und erhitzen demnach reines Ammoniumacetat [aus Eg. mit trockenem (NH₄)₂CO₃ und Abpressen der entstehenden Krystalle] mit 1,5 Mol. Eg. 5 Stdn. unter Rückfluß. Das Reaktionsprod. wird sodann fraktioniert destilliert. Fraktionen: unter 180°, 180—213°, über 213°, die 2. Fraktion wird nochmals fraktioniert, die erste kann wieder mit (NH₄)₂CO₃ neutralisiert und neu verwendet werden. Die Ausbeute an Acetamid ist besser als beim Arbeiten nach dem Hofmannschen Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 974—77. Juni. Worcester, Mass. Clark Univ. Chem. Lab.)

Francis C. Krauskopf, Einwirkung von Bleioxyden auf Kaliumtartrat. Da sich PbO in n. Kaliumtartratlsgg. löst (Kahlenberg, Hilliger, Amer. Chem. Journ. 16. 94; Kahlenberg, Ztschr. f. physik. Ch. 17. 577), so war die Frage zu entscheiden, ob PbO₂ und Pb₃O₄ als solche oder unter Reduktion zu PbO in Lsg. gehen. Vf. zeigte, daß weder bei der Lsg. von Bleidioxyd, noch von Mennige Sauerstoff entwickelt wird. Daß Pb₃O₄ in anderer Form gel. wird als PbO, geht auch daraus hervor, daß die Drehung der Tartratlsg. durch Pb₃O₄ stärker geändert wird als durch PbO. Eine dauernde Veränderung der Weinsäure kann aber nicht der Grund hiervon sein, da nach dem Ausfällen des Bleies die Drehung die alte ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 943—47. Juni. Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.)

Hermann Leuchs, Über eine verbesserte Darstellung monosubstituierter Malonester und Acetessigester. Um zu verhindern, daß sich bei der Darst: einfach substituierter Malonester als Nebenprodukt zweifach substituiertes Ausgangsmaterial bildet, eine Erscheinung, die darauf beruht, daß sich das Monoderivat teilweise mit Natriummalonester zu seinem Natriumsalz und freiem Malonester umsetzt, und jenes dann weiter mit der Halogenverb. reagiert, hat Vf. einen großen Überschuß von freiem Malonester, gewöhnlich von einem Mol., zur Verwendung gebracht, auf diese Weise das Entstehen des Natriumsalzes zurückgedrängt und so den Benzylmalonester (vgl. CONRAD, LIEBIGS Ann. 204. 174), den Phenoxyäthylmalonester, C₆H₅O·CH₂·CH₂·CH(CO₂C₂H₅)₂ (vgl. FISCHER, BLUMENTHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 106; C. 1907. I. 713), und den δ-Chlorvalerolactoncarbonsäureester (vgl. TRAUBE, LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1977; C. 1901. II. 399) in erheblich besserer Ausbeute als nach dem gewöhnlichen Verf. erhalten. In letzterem Falle beruht die Rk. in einer Anlagerung des Epichlorhydrins, so daß nicht wie in den anderen Fällen Halogennatrium gebildet wird; hier dürfte, wie vielleicht teilweise auch in den ersten Beispielen, der Vorteil in einer Verminderung der Natriumäthylatwrkg. oder einer Zurückdrängung der Alkoholyse des Natriummalonesters beruhen. -Bei der Einw. von Trimethylenbromid auf Natriummalonester, welche Pentantetracarbonsäureester, Tetramethylendicarbonsäureester u. nach WILLSTÄTTER und ETTLINGER (LIEBIGS Ann. 326. 99; C. 1903. I. 842) y-Brompropylmalonester liefert, konnte ebenso die Ausbeute an letzterem wesentlich erhöht werden. Auch bei der Darst. von Benzylacetessigester u. Acetyl-δ-chlorvalerolacton (vgl. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1980; C. 1901. II. 399) ließen sich durch Anwendung von Acetessigester im Überschuß bessere Ausbeute als bisher erzielen. Einzelheiten des experimentellen Teiles sind aus dem Original zu ersehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1507—11. 17/6. [22/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

A. Hantzsch, Bemerkungen über die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters. Wie auf Wunsch des Vfs. bereits KURT H. MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1534) mitgeteilt hat, ist bei den quantitativen Angaben über die Lage des Keto-Enolgleichgewichtes des Acetessigesters (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1882) ein Irrtum bei der Berechnung untergelaufen. Vf. erläutert an Hand einer Figur die von ihm benutzte Berechnungsart. - Wegen der Ungenauigkeiten der optischen Methode weichen die für die 3 Schwingungszahlen 3000, 4000 und 4200 berechneten Einzelwerte meist erheblich voneinander ab. Die Mittelwerte sind demnach nur Annäherungswerte, zeigen aber trotzdem bis zu einem gewissen Grade Übereinstimmung mit den Werten von MEYER und von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1138; C. 1911. I. 1812). Während für enolarme Lsgg. die Abweichungen ganz unbeträchtlich sind, haben für die enolreichen Hexan- und Ätherlsgg. alle drei Methoden stark abweichende Resultate zu verzeichnen. Da Vf. nach seiner optischen Methode, im Gegensntz zu den beiden anderen Autoren, mit verd. Lsgg. gearbeitet hat, so sind die Werte der enolreichen Lsgg. nicht direkt vergleichbar. Katalytische Einflüsse, namentlich Luftfeuchtigkeit, welche nach KNORR das Endgleichgewicht sehr erheblich verändern können, wurden bei den damaligen Verss. nicht berücksichtigt. Die großen Differenzen in äth. Lsgg. sind auf katalytisch wirkende Verunreinigungen des A. zurückzuführen.

Die Annahme, daß der homogene Acetessigester, weil er stärker als in irgend einem Lösungsmittel absorbiert, stark enolisiert sein muß, ist nach den Unterss. KNORRS nicht mehr haltbar. Wegen der starken Absorption konnte der Ester nur in sehr dünnen Schichten photographiert werden, u. die Absorptionskurven konnten nicht bis in das für sie charakteristische Gebiet verfolgt werden; daher ist die optische Methode in diesem Fall besonders ungenau und irreführend. Wie die abnorm starke Absorption des homogenen Esters zu erklären ist, bleibt vorläufig unentschieden. Die Frage nach dem quantitativen Enolgehalt hat Vf. seinerzeit ausdrücklich offen gelassen. - Als Enolgehalt in W. von 80° berechnet sich im Mittel 0,5% gegen 0,14% Enol bei 20% (0,4% nach K. H. MEYER). Danach nimmt bei einer Temperatursteigerung um 60° die Enolkonzentration zwar relativ stark zu, doch sind alle absol. Werte zu klein für eine sichere Berechnung des Temperaturkoeffizienten. - Daß der homogene Acetessigester beim Lösen in verschiedenen Medien erst mit meßbarer Geschwindigkeit das Lösungsgleichgewicht erreicht, konnte auch optisch in optisch reinem PAe., und zwar sogar bei sehr großer Verd. nachgewiesen werden (Fig. im Orig.). Das enolreichere Gleichgewicht in PAe. wird erst etwa nach 11/2 Stdn. nahezu erreicht, während frische Hexanlsgg. noch relativ viel von der schwächer absorbierenden Ketoform enthalten. Die Ungültigkeit von BEERS Gesetz geht aus dem Verlauf der Kurven hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1771-76. 8/7. [1/6.].)

Richard Sidney Curtiss und John Anton Kostalek, Ester von Pseudosäuren bei der Mesoxalestersynthese. Das von Curtiss (Amer. Chem. Journ. 35. 477; C. 1906. II. 320) dargestellte K-Salz, welches als Salz des Isonitrosomalonesters aufgefaßt wurde, ist mit diesem nicht identisch. Bei der Einw. von Stickoxyden auf Malonester bilden sich N-haltige Ester, von denen Vff. mit Hilfe ihrer K-Salze 2, welche saure Eigenschaften besitzen, isolieren konnten, und zwar den Nitromalonsäureäthylester, NO₂·CH(CO₂C₂H₅), u. Dinitroessigsäureäthylester, (NO₂)·CHCO₂C₂H₅. Die Öle selbst sind farblos, geben aber gefärbte Salze. Ein Teil der Salze existiert in 2 Formen, einer farblosen und einer gelben oder roten.

Der Leukoform ist nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1523; C. 1907. I. 1687) die Konstitution I., der Chromoform II. oder III. zuzuschreiben. Ammonium-

salz, H₄NO·ON: C(CO₂C₂H₅)₂, kann durch Krystallisation der gelben Form aus A. in der Leukoform erhalten werden. Beim Lösen in W. färbt sich die Fl. gelb, das Leukoion ist also in Lsg. nicht beständig. Das K-Salz des Dinitroessigesters könnte nach der Hantzschschen Theorie in 5 Formen auftreten, da es 2 Nitrogruppen und eine Carboxylgruppe am selben C-Atom besitzt und der Nitroketonund der Dinitroparaffintypus (vgl. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1535; C. 1907. I. 1689) möglich sind. In wss. Lsg. bestehen 2 Formen, eine gelbe und eine rote im Gleichgewicht, welches in der Wärme nach der roten Form zu verschoben wird. Wahrscheinlich entspricht das gelbe Salz dem Nitroketon —, das rote dem Dinitroparaffintypus.

Experimentelles. Bei der Darst. der K-Salze aus den rohen sauren Ölen entsteht manchmal zuerst eine Rotfärbung, die vielleicht auf B. von Nitrolessigester, NO₂C(: NOH)CO₂C₂H₅, zurückzuführen ist. — Dinitroessigsäureäthylester. Das K-Salz, C4H5O8N9K, erhält man durch Behandeln des Rohprod. der Einw. nitroser Gase auf Malonester mit KOH. Fast farblose, grünlichgelbe Nadeln (aus 95% jg. A.), zers. sich bei 194—195°. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entsteht Glyoxylsäureester. Mit Äthylsulfat findet Rk. statt, doch wurden die Prodd. nicht näher untersucht. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht ein leuchtend chromgelbes, bei 210° heftig explodierendes Salz, wahrscheinlich KO·NO C·CO₂K. Die daraus durch H2SO4 in Freiheit gesetzte S., ein gelbes in Ä. l. Öl, gibt an der Luft CO2 ab, erwärmt sich u. explodiert heftig. Der freie Dinitroessigester bildet ein farbloses Öl, das sich in W. mit grüngelber Farbe l., färbt Haut und Nägel gelb. Trockenes NH, bildet ein zersetzliches NH, Salz, F. 168-169°. Ag-Salz, grüne, hexagonale Platten, F. ca. 1600, wird durch Licht oder beim Erwärmen der wss. Lsg. unter B. von metallischem Ag zers. Anilin und Hydrazin geben krystallinische Salze. — Nitromalonsäureäthylester. Das K-Salz, $C_7H_{10}O_6NK$, krystallinische Salze. stallisiert beim Eindampfen der Mutterlauge von der Darst. des Dinitroessigesterkaliums. Dunkelgelbe, hexagonale Prismen (aus 95% ig. A.), F. 145-146%, sll. in W., h. Aceton und 95% ig. A., zl. in absol. A., Aceton, h. Essigester und Methylalkohol, unl. in Bzl., Lg., CCl4, Chlf., A. Der freie Ester, NO2CH(CO2C2H5)4, entsteht aus dem K-Salz durch S., farbloses Öl, Kp. 37-38 152-153°, von fruchtartigem Geruch. Trotz seiner Unlöslichkeit in W. verleiht eine kleine Menge demselben Gelbfärbung. NH4-Salz, gelbe Form, Prismen, F. 151°, zers. sich beim Kochen mit A. unter B. von NH3. Beim Lösen in k. A. und Fällen mit Ä. entsteht die farblose Form, lange Nadeln, F. 151,5-152°. Beim Lösen in A. oder W. entsteht die gelbe Form.

Trockene Stickoxyde reagieren nicht mit Nitromalonester. Bei der Dest. des feuchten rohen Öls zur Gewinnung von Mesoxalester findet zum Teil einseitige Verseifung des Nitromalonesters statt. Für das Vork. von Dinitromalonester und Nitronitrosomalonester, ferner von Diazomalonester im rohen Öl liegen Andeutungen vor (z. B. Entw. von N₂ bei der Dest.), doch konnte ein sicherer Nachweis nicht geführt werden. Eine andere Verb. (1,3% C, 8,3% H, 16,1% N) farblose Nadeln, F. 50% Kp.32-34 97% (unkorr.), ll. in Ä., A., Aceton, CCl₄, Chlf., zl. in Bzl. u. Lg., wurde gleichfalls nicht identifiziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 962—74. Juni. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

E. E. Blaise, Über die Ketoglutarsüuren und die Aldehydsüuren der Bernsteinsäurereihe. (Vgl. Blaise und Gault, S. 78. 272.) Läßt man Oxalbrenzweinsäureester mit bei 0° gesättigter HBr einige Wochen in Berührung, so kann man in geeigneter Weise ein fl. Reaktionsprod. isolieren, welches allmählich krystallisiert. Man saugt die Krystalle ab und esterifiziert den fl. Anteil. Letzterer lieferte bei der Rektifikation eine Fraktion vom Kp.11 82—84°, eine Fraktion vom Kp.11 92—95° u. eine solche vom Kp.13 143—145°. Die letztere Fraktion enthält etwas α'-Methylα-ketoglutarsäureäthylester, besteht aber in der Hauptsache aus dem Ester derjenigen S., welche sich aus dem obigen fl. Reaktionsprod. allmählich krystallinisch ausscheidet. In dieser S. liegt das Lacton (I.) vor, welches durch Barytwasser in CO₂ und Aldehydbrenzweinsäure gespalten wird; letztere S. oxydiert sich in der alkal. Fl. sofort zur Brenzweinsäure weiter. — Die α-Ketoglutarsäure verwandelt sich unter dem Einfluß von HBr nicht in eine Lactonsäure.

Das obige Esterifizierungsprod. vom Kp.₁₁ 82—84° ist der Äthylester der Aldehydbrenzweinsäure, dasjenige vom Kp.₁₁ 92—95° das korrespondierende Äthoxylacton. — Aldehydbrenzweinsäureäthylester, CH₃·CH(COOC₂H₅)·CH₂·CHO, bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp.₁₈ 89—90°, färbt Schiffsches Reagens augen-

blicklich. Semicarbazon, F. 110,5°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 89°. Oxim, Kp. 137 bis 138°. Pyridazinon (II.), F. 66°, Kp. 134—136°. — Brenzweinsäureäthoxylacton (III.), Kp. 131°, gibt keine Aldehydrkk., liefert bei der Hydrolyse die Aldehydbrenzweinsäure. — Aldehydbrenzweinsäure, CH₃·CH(COOH)·CH₂·CHO, dickliche Fl., Kp. 139—140°, färbt Schiffsches Reagens rotviolett, reduziert ammoniakal. Silberlsg., mischbar mit W., A. und Ä. Semicarbazon, F. 195° (MAQUENNEscher Block). Oxim, F. 77°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 198° (MAQUENNEscher Block). Phenylhydrazon, F. 71—72°, liefert bei der Dest. im Vakuum das Methylphenylpyridazinon, F. 42°, Kp. 183—185°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 71—73. [3/7.*].)

John Weir, Neue Derivate der Aminolauronsäure. 55 g Aminolauronsäurehydrochlorid, aus Campheramidsäure und NaOCl dargestellt, F. 303°, $[\alpha]_D^{18} = +26,1^\circ$ (c = 1,437 in W.), und 26 g Monochloressigsäure geben bei 5-stdg. Kochen mit 320 ccm 10° /oig. wss. NaOH Carboxymethylaminolauronsäure, $C_{11}H_{19}O_4N = HO_2C \cdot C_3H_{14} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Krystalle mit $2H_2O$ aus feuchtem Methylalkohol, F. ca. 183° (Gasentw.), ll. in W., wl. in organischen Fll. ($[\alpha]_D^{18} = +45,7^\circ$ (c = 1,445 in W.); verliert beim Schmelzen W. unter B. von N-Anhydrocarboxymethylaminolauronsäure, $C_{11}H_{17}O_3N$ (I.), Krystalle aus Bzl. + PAe., F. $142-143^\circ$, ll. in W., A., Ä., wl. in

$$I. \quad C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ \stackrel{}{N} \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} \qquad \qquad II. \quad C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ \stackrel{}{N} \cdot CH_3 \end{matrix} \qquad \qquad III. \quad C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \\ \stackrel{}{N} \cdot CO \cdot C_8H_5 \end{matrix}$$

PAe., Lg., $[\alpha]_{\rm D}^{19} = -22.2^{\circ}$ (c = 1,465 in W.), $[\alpha]_{\rm D}^{19} = 11,6$ (c = 1,503 in A.). — N-Anhydromethylaminolauronsäure, $C_{10}H_{17}ON$ (II.), aus N-anhydrocarboxymethylaminolauronsaurem Ba bei der Dest. mit Ba(OH), im N-Strom, wachsartige M., die sich am Licht rot färbt. — Benzoylaminolauronsäure, $C_{10}H_{21}O_3N = HO_2C \cdot C_3H_{14} \cdot NH \cdot CO \cdot C_0H_5$, aus Aminolauronsäurehydrochlorid, in $10^{\circ}/_{\circ}$ ig. NaOH gelöst, und Benzoylchlorid, Prismen aus $80^{\circ}/_{\circ}$ ig. A., F. 204° , $[\alpha]_{\rm D}^{20} = -18,4^{\circ}$ (c = 1,115 in A.). — N-Anhydrobenzoylaminolauronsäure, $C_{10}H_{10}O_2N$ (III.), aus Benzoylaminolauronsäure bei Einw. von Acetylchlorid und PCl₅, Krystalle aus Lg., F. 71—72°, Kp.₁₅ 250, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., PAe., $[\alpha]_{\rm D}^{18} = -69,1^{\circ}$ (c = 1,476 in A.). Benzoylaminolauronsäuremethylester, $C_{17}H_{28}O_3N = CH_3O_2C \cdot C_8H_{14} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus der S. u. CH_3J in Aceton beim Erhitzen mit Ag_3O , Krystalle aus Lg., F. $88-89^\circ$, ll. in A., Ä., Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1270—77. Juni. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

Fred W. Upson, Über die Einwirkung von Normal-Bariumhydroxyd auf d-Glucose und d-Galaktose. Die Verss. des Vf., die vollständig auf der Basis der Unters. von Nef (Liebigs Ann. 376. 1; C. 1910. II. 1366) ausgeführt sind, ergaben, daß durch Einw. von n. Ba(OH), im ganzen dieselben Prodd. entstehen wie durch 8-n. NaOH. Ein wesentlicher Unterschied zeigte sich nur in der relativen Menge der Reaktionsprodd., während Nef aus d-Glucose und d-Galaktose beträchtliche Mengen α - und β -Metasaccharinsäuren und auch α - u. β -Isosaccharin erhalten hatte, fand Vf. hei Einw. des verdünnteren Alkalis nur kleine Mengen der drei erstgenannten optischaktiven C_6 -Saccharinsäuren, dagegen erheblich mehr d,l-Milchsäure u. d,l-1,3-Dioxybuttersäure.

Experimentelles. Die Trennung der Saccharine wurde wie bei NEF mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit in W., A., Ä. und Essigester, Acylieren der Gemische und Krystallisation der Alkaloidsalze der SS. bewirkt. Einzelheiten vgl. im Original. Aus Galaktose wurden erhalten: B-d-Galaktometasaccharin (Formeln vgl. l. c.) $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -49,67^{\circ}$ (W., p = 3,98). Brueinsalz, F. 137-138°. Strychninsalz, F. 128-130°, $[\alpha]_p^{20} = -22,95^\circ$ (W., p = 4,03). - Phenylhydrazid, F. 85-90°, $[\alpha]_{D^{20}} = -1.85^{\circ}$ (W., p = 4.0). $-\alpha$ -d-Galaktometasaccharin, glänzende Platten (aus A.), F. 143-144°, $[\alpha]_{D}^{20} = -42.6^{\circ}$ (W., p = 4.36). - Phenylhydrazid, Nadeln (aus Essigester), F. 110-112°, $[\alpha]_{p}^{20} = +36,6°$ (W., p = 4,024). - α-d-Isosaccharin (0,1 g aus 100 g Galaktose), weiße Krystalle, F. 94°. d,l-1-Oxybutyrolacton, d,l-1,3-Dioxybuttersäure (Hydrazid, F. 129-130°), d,l-Milchsäure. Bei der Behandlung von Glucose mit n. Ba(OH), bei 100° entstanden d,l-Milchsäure, d,l-1-Oxybutyrolacton, d,l-1,3-Dioxybutyrolacton, \(\beta\),d-Metasaccharin, F. 90-92°, [a] = 12,53° (W., p = 3,79, die starke Abweichung von dem NEFschen Wert 8,20 ist vielleicht durch die geringe zur Verfügung stehende Menge zu erklären). Ca-Salz, $[\alpha]_{p^{20}} = -23,41^{\circ}$ (W., p = 2,03). Phenylhydrazid, F. 125-130°, $[\alpha]_{\rm p}^{20} = -29,44^{\circ}$ (W., p = 3,9). $-\alpha$ -d-Metasaccharin und α - u. β -d-Isosaccharin konnten, obgleich sie sieher vorhanden waren, nicht isoliert werden. (Amer. Chem. Journ. 45. 458-79. Mai. Chicago. KENT Chem. Lab. of the Univ.)

Emil Fischer, Notiz über die Acetohalogenglucosen und die p-Bromphenylosazone von Maltose und Melibiose. (Vgl. E. und H. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2521; E. FISCHER, ZEMPLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2536; C. 1910. II. 1458.) Sowohl die a- als auch die \(\beta\)-Pentacetylglucose liefert bei der Behandlung mit Eg.-HBr die gleiche \(\beta\text{-Acetobromglucose}\). In einem der beiden Fälle muß also ein Wechsel der Konfiguration stattfinden, wenn man die Stereoisomerie der Pentacetylverbb. als festgestellt ansicht. - Bei der Wiederholung der Verss. von E. FISCHER und ARMSTRONG über die Einw. von trockenem fl. HBr und HCl auf die beiden Pentacetylglucosen (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 316; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2885; 35. 833; C. 1901. II. 981; 1902. I. 758) gelang es nicht mehr, das alte Resultat zu bekommen. Die Einw. von fl. HCl auf α-Pentacetylglucose hat immer nur zu Prodd. geführt, die bei völliger Reinigung die Eigenschaften der β -Acetochlorglucose zeigten. Insbesondere wurde vergebens versucht, aus den unreineren Krystallisationen oder den sirupösen Rohprodd. durch Methylalkohol und Silbercarbonat wieder a-Methylglucosid, resp. seine Acetylverb. darzustellen. Vielleicht handelt es sich bei dem verschiedenen Ausfall der Verss

um den katalytischen Einfluß gewisser Verunreinigungen, oder es war früher bei der Verwandlung der Chlorverb. in das Methylglucosid eine andere sterische Gruppierung als bei den neueren Verss. eingetreten. Die Darst. der α -Acetochlorglucose nach der alten Vorschrift ist nicht mehr geglückt und kann deshalb nicht als eine sicher ausführbare Operation gelten. — Das unter dem Namen α -Acetobromglucose beschriebene Präparat ist wahrscheinlich nur β -Acetobromglucose gewesen, deren Schmelzpunkt durch eine kleine Verunreinigung erniedrigt war.

Der bisher allgemein gezogene Schluß, daß den Acetohalogenglucosen dieselbe Konfiguration wie den daraus entstehenden Glucosiden zukommt, dürfte nach den neueren Erfahrungen über die häufige Änderung der Konfiguration bei der Substitution am asymmetrischen C-Atom (vgl. S. 127) sehr unsicher sein. Es verdient die Tatsache Beachtung, daß im Gegensatz zu den stark nach rechts drehenden Acetohalogenglucosen die daraus hergestellten β -Glucoside nach links drehen.

Die Nachprüfung der p-Bromphenylosazone der Maltose und Melibiose (vgl. E. FISCHER, ARMSTRONG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3141; C. 1902. II. 1175) hat die alten Beobachtungen, insbesondere auch die früher angenommenen Formeln bestätigt.

Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der Darst. der β -Acetochlorglucose und der β -Acetobromglucose aus α -Pentacetylglucose vergleiche das Original. Die Darst. von β -Acetobrommaltose durch Einw. von fl. HBr auf Octacetylmaltose mißlingt leicht, wenn die Wrkg. des Bromwasserstoffs zulange (bis über die Lsg. der Octacetylmaltose hinaus) andauert. Die B. der β -Acetobromglucose aus β -Pentacetylglucose mit Eg.-HBr ist so leicht und sicher auszuführen, daß sie als Darstellungsmethode dienen kann. — Die Darst. von Maltoson und Melibioson wird außerordentlich beschleunigt durch Ggw. von organischen SS., entweder Benzoesäure oder Essigsäure, bezw. von essigsaurem Phenylhydrazin. Bei ganz reinen Osazonen setzt man dem Benzaldehyd $10-15^{\circ}/_{\circ}$ Benzoesäure zu. — Die Darst. von p-Bromphenylmaltosazon wurde verbessert; Krystalle (aus h. absol. A.); ebenso die Darst. von p-Bromphenylmelibiosazon, Krystalle (aus h. A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1898—1904. 8/7. [20/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

W. Muthmann und A. Schaidhauf, Über das Verhalten des Kohlendioxyds, sowie einiger Gasgemenge in der Hochspannungsflamme. (Forts. der Verss. von MUTHMANN und Hofer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 438; C. 1903. I. 546 und Geitz, Dissertation München 1905.) Die Versuchsanordnung war folgende: Ein großer, 1500 ccm fassender Glaskolben enthielt 4 Tubusse, von denen je zwei die Elektroden enthielten, während die anderen zur Gaszu- und -abführung dienten. Im Reaktionsgefäß wurde stets ein Überdruck von 40 cm W. erhalten. Als Stromquelle diente Wechselstrom von 50 Wechseln pro Sekunde, der bei 93 Volt eine Maximalstromstärke von 43 Amp. liefern konntc. Als Elektroden wurden Drähte aus Silber, Gold und Platin verwendet, die in gekühlte Kupferstäbe eingeschraubt waren. Die austretenden Gase wurden analysiert und aus den Ergebnissen der Betrag der in der Flamme eintretenden Zers. berechnet.

Bei Verwendung von Ag- und Au-Elektroden wurden im wesentlichen gleiche Resultate erzielt: Die Zersetzungsgeschwindigkeit von CO_2 stieg proportional der Stromstärke, sie war bei kleinem Bogen größer als bei erhöhtem Elektrodenabstand. Bei Platinelektroden andererseits erhielt man bei kleinem Bogen viel geringere Zers., und nur bei großem Elektrodenabstand tritt Annäherung an die Gold- und Silberverss. ein. Offenbar wirkt das Pt stark katalytisch auf die Wiedervereinigung von Kohlenoxyd u. Sauerstoff. Auch bei Gold u. Silber tritt eine solche Wiedervereinigung innerhalb des Bogens ein, aber in geringerem Maße, und bewirkt,

daß die Dissoziation des Kohlendioxyds geringer ist, als der Temp. des Bogens entspricht.

Stickstoff und Kohlendioxyd reagieren im Bogen unter B. von Stickoxyd und Kohlenoxyd; die Ausbeute an ersterem ist gerade so groß wie bei Verwendung von Luft. Methan-Stickstoffgemenge geben glatt Cyanwasserstoff und Wasserstoff. Für ein Gleichgewicht der Rk. 2 CH₄ + N₂ = 2 HCN + 3 H₂ wurden keine Anzeichen gefunden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 497—502. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule München.)

Richard Meyer und Siegfried Schuster, Über pyrogene Umsetzungen von Kohlendioxyd mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. V. MEYER u. STADLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1576. 2075) machten bei der Einw. von Diazobenzolkörpern auf Mercaptane die Beobachtung, daß die erhaltenen S-haltigen Öle bei der Stickstoffbest. nach Dumas ein beträchtliches Gasvolumen ergaben, welches nicht N, sondern CO war. Als Erklärung nahmen sie an, daß sich bei rascher Verbrennung der S-haltigen Verbb. vorübergehend SO, bildet, welches unter den Bedingungen der Operation - bei Anwesenheit glühender Kupferspiralen etc. -CO₂ zu CO reduziert. — Zur Aufklärung dieser Frage haben die Vff. Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gemischt durch eine glühende Röhre geleitet; aber das Ergebnis waren nur Spuren von CO, gleichgültig, ob die Röhre leer oder mit CuO, Cu oder dgl. gefüllt war; nur in einem Falle konnte eine meßbare, aber immer noch sehr geringe Menge von CO nachgewiesen werden. -- Wurde ein Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende Röhre geleitet, so wurden beträchtliche, allerdings innerhalb weiter Grenzen schwankende Mengen von CO gebildet; gleichzeitig wird Schwefel abgeschieden. Die Rk .:

$$CO_2 + CS_2 = 2CO + S_2$$

erweist sich als umkehrbar. Wahrscheinlich treten dabei auch geringe Mengen von Kohlenoxysulfid auf. Bei der CO-Bildung im Verbrennungsrohr konnten aber auch $\rm H_2S$ oder Wasserdampf beteiligt sein. Beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlendioxyd und H-freiem Schwefelwasserstoff wird in der Tat reichlich CO gebildet; zugleich treten auch hier H und freier Schwefel auf. Die Dissoziation von $\rm H_2S$ ist innerhalb der angewandten Tempp. nur gering; sie ist erheblicher, wenn platinierter Quarz angewandt wird. Auch eine Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff liefert nur wenig CO. Hiernach ist es am wahrscheinlichsten, eine direkte Umsetzung zwischen $\rm CO_2$ u. $\rm H_2S$ zu Kohlenoxyd, $\rm H_2O$ u. S anzunehmen ist, das um so mehr, als sich auch die entgegengesetzte Umsetzung verwirklichen läßt, so daß die Rk. umkehrbar ist: $\rm CO_2 + \rm H_2S \rightleftharpoons \rm CO + \rm H_2O + \rm S.$ Der hier auftretende Wasserstoff kann wohl nur durch Einw. von CO auf Wasserdampf entstanden sein; tatsächlich treten CO und Wasserdampf unter den Versuchsbedingungen in Rk. unter B. von freiem H.

Die Einw. von Kohlendioxyd auf Schwefelkohlenstoff in Gyw. von Wasserdampf ergibt als Prodd. H₂S, CO u. S; ein Gemisch von CS₂ und Wasserdampf ohne Beimengung von CO₂ liefert aber nicht die geringste Spur von CO oder freiem S. Demnach finden bei obiger Einw. in der Hauptsache die Umsetzungen I. und II., daneben untergeordnet III. und IV. statt.

II.
$$CO_2 + CS_2 \rightleftharpoons 2CO + S$$
; III. $CO + S + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S$; IV. $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S$.

Infolge der Umkehrbarkeit dieser Rkk. wird sich, je nach Druck und Temp. ein Gleichgewicht einstellen, bei welchem sich CO₂, CO, H₂S, CS₂, Wasser- und Schwefeldampf, sowie etwas freier H u. COS nebeneinander vorfinden.

Bei der Einw. von SO2 u. CS2-Dampf, trocken und in Ggw. von Wasserdampf,

von CO, und Schwefeldampf ist keine B. von CO zu beobachten.

Zweifellos wird nach diesen Ergebnissen die B. von Kohlenoxyd bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper durch Einw. von CS₂ (oder von flüchtigen organischen Schwefelverbb.) auf CO₂ hervorgerufen. Vielleicht ist auch die Umsetzung von CO₂ u. H₂S daran beteiligt. — Auch bei der trockenen Dest. der Steinkohlen können diese Rkk. eine Rolle spielen.

Die Verss. wurden so ausgeführt, daß die Gase und Dämpfe, welche in Rk. gebracht werden sollten, durch eine auf dem Verbrennungsofen erhitzte Röhre geleitet wurden, die entweder leer oder mit Bimsstein, Kupferdrahtnetz, drahtförmigem CuO oder platiniertem Quarz gefüllt war. Weitere experimentelle Einzelheiten siehe im Original. — CS₂ wurde durch alkoh. KOH vollständig zurückgehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1931—44. 8/7. [30/5.] Chem. Lab. Techn. Hochschule Braunschweig.)

J. E. Purvis, Über die Absorptionsspektra der Dämpfe einiger Schwefelverbindungen. Es wurden die Dämpfe von vier Schwefelverbb., deren Lsgg. schon von Purvis, Jones u. Tasker (Journ. Chem. Soc. London 97. 2287; C. 1911. J. 383) untersucht worden waren, dahin geprüft, ob das jeder dieser Lösungen zukommende Band in eine Reihe von Banden aufgelöst werden kann, wie das von Pauer (Ann. der Physik [3] 61. 376) bei CS, beobachtet wurde. Methode u. App. waren die früher (Journ. Chem. Soc. London 97. 692; C. 1910. I. 2102) angewandten. Die Dämpfe eines jeden dieser Körper, Trithiokohlensäureäthylester, $CS(SC_2H_5)_2$, Thionthiokohlensäurediäthylester, $CS(OC_2H_5)(SC_2H_5)$, Monothiooxalsäurediäthylester, $CO(SC_2H_5(\cdot CO \cdot OC_2H_5, u. Dithiooxalsäuredipropylester, CO(SC_3H_7) \cdot CO \cdot$ SC₃H₇, senden ein breites Absorptionsband aus, welches beim Steigen von Temp. und Druck sich verbreitert. Das Band ist ähnlich dem von PURVIS, JONES und TASKER in alkoh. Lsg. erhaltenen Band, nur ist das letztere gegen den roten Teil des Spektrums zu verschoben infolge der dämpfenden Wrkg. des Lösungsmittels auf die Vibrationen oder Pulsationen des Moleküls. Die B. einer Reihe enger Banden wie bei CS2-Dämpfen konnte nicht beobachtet werden. Bei Erhöhung von Temperatur und Druck wird die Hauptabsorption gegen die weniger brechenden Regionen des Spektrums zu verschoben.

Der Ursprung dieser Banden ist vielleicht so zu erklären, daß die CO-Gruppen und die S-Atome eine geschlossene Kette bilden, z. B. (I.). Wird nun eines der S-Atome des zugrunde liegenden Ringes durch vierwertigen O ersetzt, so ist die Formel des Diäthylesters der Monothiooxalsäure II. Im Fall der Thiokohlensäure-derivate ist als der zugrunde liegende Ring III. anzunehmen, u. entsprechend sind dann die Ester und O-Substitutionsprodd. zu formulieren (IV.). Das Band des Thionthiolkohlensäureesters bei 90° und 933 mm Druck ist nicht so breit als das des Trithiokohlensäureesters bei 90° u. 921 mm. Dieser Unterschied (von 260 Ångström) ist nicht auf die 12 mm Druckunterschied zurückzuführen, sondern auf die verminderte Elastizität des geschlossenen Ringes, die hervorgerufen ist durch eine Verminderung der Anziehung des S- u. O-Atoms, wenn ein S-Atom durch ein O-Atom ersetzt ist, und auf die Annahme der vierwertigen Valenz des O bei der Schließung des Ringes. Ähnlich ist das Band des Monothiooxalsäureesters bei 100° und 951 mm Druck nicht so breit wie das Band des Dithiooxalsäurepropylesters bei 100° und 949 mm. Wenn nach Purvis, Jones und Tasker die Absorptions-

banden der Lsgg. beim Ersatz der aliphatischen Gruppen durch Phenyl verschwinden, so ist die Erklärung dafür darin zu suchen, daß die schweren, aromatischen Reste die Oszillationen oder rhythmischen Pulsationen des Ringes, von welchem die Absorption des Lichtes ausgeht, noch mehr dämpfen, so daß noch weniger Licht absorbiert wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 155-60. 18/5. [13/3.] St. Johns and Corpus Christi Colleges.)

Shigeru Komatsu, Synthese von Thiohydantoinen. Thiohydantoine können dargestellt werden aus Kaliumrhodanat und Aminosäuren unter Anwendung von Essigsäureanhydrid als Katalysator. Von den drei strukturmöglichen Formen des Methylthiohydantoins ist das auf diesem Wege dargestellte das \alpha-Derivat der racemischen Form (vgl. II.), welches jedoch verschieden ist von den von DIXON (Journ. Chem. Soc. London 63. 815) u. von FREITAG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 20. 380) als \alpha-Methylthiohydantoin beschriebenen Verbb. Eines der Methylderivate des Thiohydantoins vom Imidoltypus (III.) konnte durch Methylierung dargestellt werden.

I.
$$S: C \stackrel{\text{NH-CO}}{\stackrel{\text{}}{\sim} \text{NH-CH}_2}$$
 II. $S: C \stackrel{\text{NH-CO}}{\stackrel{\text{}}{\sim} \text{NH-CH}_3}$ III. $CH_9S \cdot C \stackrel{\text{N--CO}}{\stackrel{\text{}}{\sim} \text{NH-CH}_2}$

Thiohydantoinsäure, C₃H₆O₂N₂S = NH₂·CS·NHCH₂CO₂H; aus Glykokoll, KSCN und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; farblose Nadeln (aus h. A.); F. 170 bis 1710 unter Zers.; ll. in h. W., A., NH3 und Alkali, wird von Ag2O, HgO und PbO oder durch Bromwasser entschwefelt; das Ag-Salz ist leicht zersetzlich. — Die S. gibt beim Erhitzen mit HCl Thiohydantoin, C3H4ON2S (I.); nadelähnliche Krystalle (aus A.); zers. sich beim Erhitzen; mit HCl erhitzt, zers. es sich in CO2, HS, NH4Cl u. Glykokoll; ll. in h. A., Ä. u. Alkalien, wl. in W. — K. C3H3ON2S; krystallinischer Nd.; gibt mit Methyljodid oder Dimethylsulfat s-Methylthiohydantoin (III.); farblose, nadelförmige Krystalle; färben sich an der Luft rasch; entwickelt mit KOH Mercaptan. — r-α-Methylthiohydantoinsäure, C₄H₈O₂N₂S = NH₂· CS.NHCH(CH₂)CO₂H; aus Alanin, KSCN und Essigsäureanhydrid; Nadeln (aus h. A.); F. 164-165°; Il. in h. W. - Ba(C₄H₇O₃N₂S)₂·H₂O; weiß, hygroskopisch, schm. um etwa 100°. — r-a-Methylthiohydantoin, C4H8ON2S (II.); schuppige Krystalle (aus h. A.); F. 158°; ll. in Bzl., Ä. u. h. W., sowie in Alkali; wird durch Metalloxyde entschwefelt; mit HgO wurde die B. von α-Methylhydantoin nachgewiesen. (Mem-Coll. Science Engin. Kyoto Univ. 3. 1-12. März 1911. [Oktober 1910.].) BLOCH.

Henry L. Wheeler und Charles A. Brautlecht, Über Hydantoine. Aldchydkondensationsprodukte des Phenylthiohydantoins. II. Mitteilung (I. vgl. Wheeler, Hoffman, Amer. Chem. Journ. 45. 368; C. 1911. I. 1857.) 1-Phenylhydantoin reagiert in derselben Weise wie Hydantoin, dagegen wurde mit 3-Phenyl- oder 1,3-Diphenylhydantoin keine Kondensation beobachtet. Dagegen kondensiert sich 2-Thio-1-phenylhydantoin (I.) merkwürdigerweise noch leichter mit Aldehyden als Hydantoin oder das entsprechende O-Derivat, und auch 2-Thio-3-phenylhydantoin (II.) und 2-Thio-1,3-diphenylhydantoin (IV.) geben leicht Kondensationsprodukte.

Diese Resultate machen es offenbar, daß die Gruppe C_N·CH₂·C_O nicht nötig ist, um die H-Atome im Methylen der Hydantoine gegen Aldehyde reaktionsfähig zu machen. 2-Thio-3-phenyl- und 2-Thio-1,3-diphenylhydantoin stellen je einen

neuen Typ von Thiohydantoinen dar. 2-Thio-1- und 2-Thio-3-phenylhydantoin liefern bei der Alkylierung 2-Mercaptoderivate.

Experimenteller Teil. 2-Thio-1-phenylbenzalhydantoin, C₁₆H₁₂ON₂S (II.); aus Phenylthiohydantoin, Benzaldehyd, Na-Acetat und Eg. (ohne Essigsäureauhydrid!); gelbe Prismen (aus 60 Tln. h. A.); F. 204°; unl. in W., l. in Alkali; gibt beim Erwärmen mit Alkali wahrscheinlich Thiophenylbenzalhydantoinsäure, C₆H₅NH·CS·NHC(CHC₆H₅)·CO₂H; lachsfarbiger Nd.; schm. unter Aufbrausen bei 186–188°; geht beim Umkrystallisieren aus A. in obiges Hydantoin über. — 2-Methylmercapto-1-phenylbenzalhydantoin, C₁₇H₁₄ON₂S (IV.); aus obigem Hydantoin in Methylalkohol mit Na-Methylat und Methyljodid; cremefarbige, nadelähnliche Prismen oder oktaedrische Pyramiden; F. 150°. — 2-Äthylmercapto-1-phenylbenzalhydantoin, C₁₈H₁₆ON₂S; entsteht mit Na-Äthylat und Äthylbromid; strohgelbe Nadeln (aus A.); F. 123°. — 2-Benzylmercapto-1-phenylbenzalhydantoin, C₂₈H₁₈ON₂S; fast farblose Nadeln (aus A.); F. 178—179°; unl. in W. und verd. NaOH; l. in 890 Tln. A. von 22° und etwa 137 Tln. h. A. — 1-Phenylbenzalhydantoin, C₁₆H₁₂O₂N₂; beim Kochen der Mercaptoderivate mit konz. HCl u. A.; helle, cremefarbige Zwillingsprismen oder diamantähnliche Blöcke (aus A.); F. 243°.

2-Thio-1-phenylanisalhydantoin, C₁₇H₁₄O₂N₂S; citronengelbe Nadeln (aus 124 Tln. h. A.); F. 214°; ll. in h. Eg., wl. in Benzol. — Na-Salz; gelbe, wl. Platten; schm. bei etwa 280° unter Zersetzung; gibt mit Na-Äthylat und Äthylbromid 2-Äthylmercapto-1-phenylanisalhydantoin, C₁₈H₁₈O₂N₂S; kanariengelbe Nadeln (aus 25 Tln. A.); F. 138—139°. — 2-Thio-1-phenylcinnamalhydantoin, C₁₈H₁₄ON₂S; orangegelbe, flache Prismen (aus A. oder Eg.); F. 272—273°; l. in 305 Tln. h. A., wl. in Bzl., unl. in Ä. und verd. Säuren; l. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe. — 2-Thio-1-phenylpiperonalhydantoin, C₁₇H₁₂O₃N₂S; gelbe Platten (aus 28 Tln. Eg.); F. 222—223°. — K·C₁₇H₁₁O₃N₂S; gelbe Nadeln. — 2-Thio-1-phenyl-p-nitrobenzalhydantoin, C₁₆H₁₁O₅N₃S; citronengelbe, flache Prismen (aus Eg.); F. etwa 278—279°. — Na-Salz; wl. — 2-Thio-1-phenylsalicylalhydantoin, C₁₆H₁₂O₂N₂S; strohgelbe Prismen (aus Eg.); F. 224—225°; unl. in Ä.; l. in NaOH mit orangeroter Farbe. — 2-Thio-1-phenylfurfuralhydantoin, C₁₄H₁₀O₂N₂S; gelbe, prismatische Blöcke (aus Eg.); F. 233—234°; wl. in A.; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber, dunkelgrün werdender Farbe.

Salzsaurer Phenylglycinäthylester, C₁₀H₁₄O₂NCl = HCl·C₆H₃NHCH₂CO₂C₂H₅; farblose Platten (aus A. + Ä.); F. etwa 119°; zers. sich beim Stehen oder Erwärmen unter Grünfärbung; gibt mit K-Rhodanat in A. 2-Thio-3-phenylhydantoin, C₉H₈ON₂S (III.); farblose Prismen (aus 12 Tln. h. A.); F. 179—180°. — Benzalverb., C₁₆H₁₂ON₂S; gelbe Platten (aus A.), F. 207—208°. — 2-Äthylmercapto-3-phenylbenzalhydantoin, C₁₆H₁₆ON₂S; gelbe Prismen (aus A.); F. 165—166°; gibt, mit HCl u. A. gekocht, 3-Phenylbenzalhydantoin, C₁₆H₁₂O₂N₂; hellgelbe Platten (aus A.); F. 223 bis 224°. — 2-Thio-3-phenyl-p-nitrobenzalhydantoin, C₁₆H₁₁O₃N₃S; orangerote Prismen (aus 21 Tln. h. Eg. und 35 Tln. h. A.); F. 236—237°. — 2-Thio-1,3-diphenyl-hydantoin, C₁₅H₁₂ON₂S (IV.); aus Phenylglycin oder dessen Äthylester u. Phenylsenföl bei 150°; flache, gelbe Prismen (aus 50 Tln. h. A.); F. 212°; l. in h. verd. NaOH. — Benzalverb., C₂₂H₁₆ON₂S; gelbe Nadeln (aus 6 Tln. Eg. u. 100 Tln. A.); F. 193—194°; unl. in k. Alkali. — Anisalverb., C₂₃H₁₈O₂N₂S; gelbe Nadeln (aus Aceton); F. 221—222°; wl. in Eg. und A. (Amer. Chem. Journ. 45. 446—58. Mai. [Jan.] Sheffield Lab. Yale Univ. New-Haven, Conn.)

Heinrich Biltz und Ernst Topp, Kaffolidabbau des 7,9-Diäthylharnsäure-4,5-glykols. Vf. hat in vorliegender Arbeit das 7,9-Diäthylharnsäure-4,5-glykol (I.) in analoger Weise wie das Glykol der 7,9-Dimethylharnsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1589; C. 1910. II. 295) abgebaut; es gelang, sämtliche Glieder des Abbaues

zu fassen, doch mußten zum Teil die Versuchsbedingungen wesentlich geändert werden. Der Verlauf des Abbaues ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

$$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \quad \text{I.} \\ \text{OC} \quad \text{C(OH)} \cdot \text{N(C}_2\text{H}_6) \\ \text{NH} \cdot \text{C(OH)} \cdot \text{N(C}_2\text{H}_6) \\ \text{NH} \cdot \text{C(OH)} \cdot \text{N(C}_2\text{H}_6) \\ \text{OC} \quad \text{NH}_2 \quad \text{OC} \cdot \text{N(C}_2\text{H}_6) \\ \text{OC} \cdot \text{N(C}$$

Experimenteller Teil. 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylharnstoff, C9H14O5N4 (II.), B. aus 7,9-Diäthylharnsäure-4,5-glykol beim Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln (Eg.) auf ca. 100°; trikline (A. Johnsen) Krystalle, F. 144-146° unter geringer Zers.; l. in W. ca. 1:1, desgleichen in Eg., Methylalkohol; ll. in A., Aceton, wl. in Chlf. und Essigester (Löslichkeit ca. 2; unter Löslichkeit ist die in 100 g Lösungsmittel zu einer gesättigten Lsg. gel. Menge des Stoffes in Grammen angegeben; wenn nicht anders bemerkt, bei Siedetemp.); noch weniger l. in Ä., kaum l. in Bzl. und Lg. Der 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylharnstoff ist reaktionsfähiger als 7,9 - Diäthylharnsäureglykol, z. B. gegenüber Natriumhypochloritlösung (vgl. Dissert. von Topp). Noch auffallender ist der Unterschied in der Beständigkeit HCl gegenüber; bei Zimmertemp. gab z. B. eine Lsg. von 1 g des Glykols in 75 ccm Essigester, mit HCl-Gas gesättigt, in 10 Stdn. keine Spur NH,Cl, 1 g des Hydantoylharnstoffs schon in 2 Min. 0,18 g NH₄Cl. — Beim Lösen von 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylharnstoff in Aceton entsteht eine Verb. $C_{15}H_{24}O_6N_4$; tafelige Krystalle von triklinem Habitus, aus w. W. (Löslichkeit ca. 65 bei 70-80°), F. 127-128° unter Aufschäumen u. Bräunlichfärbung; ll. in den üblichen Lösungsmitteln; wl. in CCl4, kaum l. in A. und Lg.; bei seiner B. sind 2 Mol. Aceton aufgenommen, u. 1 Mol. W. ist ausgetreten; die Mol.-Gew.-Best. ergab das Doppelte obiger Formel; seine Lsg. in Bzl. scheidet beim Einleiten von HCl kein NH4Cl aus, desgleichen spaltet sich beim Übergießen mit NaOH kein NH, ab, sondern eine andere Base (Diacetonamin?); gibt bei der Oxydation mit Kaliumpyrochromat u. H.SO. 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylamid; hiernach käme vielleicht für den Körper Formel VII., entsprechend dem 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoyldiacetonharnstoff, in Betracht; der Stoff konnte aber nicht aus Diacetonalkohol und Diäthyloxyhydantoylharnstoff etc. erhalten werden.

1,3-Diäthylkaffolid, C₉H₁₁O₅N₈ (III.), B. aus dem beim Eindampfen der Eg.-Lsg. des Diäthylharnsäureglykols erhaltenen Rohprod. durch Sättigen mit HCl bei Zimmertemp. in Essigesterlsg. und Eindampfen im Vakuum auf dem Wasserbade; Täfelchen von monoklinem Habitus, aus W., F. scharf bei 123—124° ohne Zers.; sll. in Chlf., Essigester, Bzl., ll. in A., W. (Löslichkeit ca. 10 bei 70—80°, viel weniger bei Zimmertemp.), weniger in Ä., CS₂, kaum l. in Lg. — 1,3-Diäthylkaffolid-7-silber, C₉H₁₁O₅N₃, B. aus Diäthylkaffolid in h. W. mit frisch gefälltem Silberoxyd; halbkugelige Aggregate von tafelig ausgebildeten, meist in der Prismenzone gestreckten Krystallen. Gibt mit C₂H₅J auf dem Wasserbade 1,3,7-Triäthylkaffolid, C₁₁H₁₅O₄N₃; Kp.₁₅ ca. 155°.

1.3-Diäthyl-5-oxyhydantoylamid, C8H13O4N3 (IV.), B. aus 1,3-Diäthylkaffolid in W. bei Siedetemp.; monokline (A. JOHNSEN) Krystalle, aus A., F. 180-182º (am kurzen Thermometer) ohne Zers.; bei stärkerem Erhitzen trat Zers. ein, doch destillierte mit den Zersetzungsprodd. ein Teil unverändert über; sll. in Methylalkohol, etwas weniger in A., Aceton, Essigester, Eg. u. W.; wl. in Ä., anscheinend unl. in Bzl., Lg., Chif., CCl4. - 1,3-Diäthyl-5-acetoxyhydantoylamid, C10 H15O5N3, B. mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; anscheinend rechteckige Tafeln, aus Bzl., F. 157-159°; sll. in Essigsäureanhydrid, Eg., Methylalkohol, ll. in A., Aceton, Essigester, W., weniger in Chlf., wl. in CCl4, kaum l. in A. und Lg.; in h. Bzl. Löslichkeit ca. 5, in k. viel weniger; der gleiche Stoff entstand beim Acetylieren von 7,9-Diäthylharnsäureglykol. — 1,3-Diäthyl-5-äthoxyhydantoylamid, C,0H17O4Ns, B. aus Diäthyloxyhydantoylamid mit A. und HCl bei 20-25°; flache Prismen mit domatischer Endigung, aus wenig A. oder W., Chlf., CCl, unter Zusatz von wenig Lg., F. 128-129° ohne Zers.; ll. in allen üblichen Lösungsmitteln außer in A. u. Lg.; kann unzers. sublimiert oder destilliert werden. Bequemer und ergiebiger läßt sich der Äther aus 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylharnstoff mit A. und HCl unter Kühlung mit W. herstellen; bei starker Kühlung mit Eis und NaCl entsteht in diesem Fall dagegen 1,3-Diäthylkasfolid. Beim Abrauchen von Diäthyläthoxyhydantoylamid mit HCl auf dem Wasserbade wurde die Säureamidgruppe verseift und 1 Mol. NH, Cl gewonnen, das andere Verseifungsprod. konnte nicht isoliert werden. Die Säureamidgruppe des Diäthyloxyhydantoylamids wird bei Zimmertemp. in A. mit HCl zu etwa 1/4, in Methylalkohol zur Hälfte verseift, bei Kühlung mit Eis und Kochsalz entsprechend ca. 3, bezw. 6%; beim Abdunsten mit verd. HCl auf dem Wasserbade wird alles Amid verseift; beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine zimmerwarme, wss. Lsg. 1:15 konnte nur beginnende Verseifung beobachtet werden. - 1,3-Diäthyl-5-methoxyhydantoylamid, CoH15O4N8, etwas schwerer 1. als der Äthyläther; F. 115-1170; läßt sich unzers. dest.

Beim Erwärmen mit wss. Ba(OH)2-Lsg. wird 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoylamid, desgleichen sein Äthyläther, leicht in NH3, Mesoxalsäure und symm. Diäthylharnstoff gespalten (s. o.). - Gegen Oxydation in sauren Medien ist Diäthyloxyhydantoylamid auffallend beständig; bei 5-stdg. Kochen mit Kaliumpyrochromat und H, SO. entstand Diäthylparabansäure (V.). Bei der Oxydation in alkal. Lsg., mit 30% ig. H2O2 u. etwas Ammoniak entstand Diäthyloxamid (VI.), das aus primär gebildeter Diäthylparabansäure entsteht. - Beim Erhitzen von 1,3-Diäthylkaffolid auf 2000 entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. CO2 das Lactimid der 1,3-Diäthyl-5-oxyhydantoin-5-carbonsäure, C₈H₁₁H₃N₃ (VIII.); reichlich l. in Eg., A., weniger in Methylalkohol, Essigester, Bzl., Chlf., CCl4; kaum l. in W., unl. in A. oder Lg.; F. unscharf bei 280-2900 (Zers.). Die Löslichkeit dieser Diäthylverb. erlaubte eine Mol.-Gew.-Best. nach der Gefriermethode, die einfaches Mol.-Gew. ergab. Hiernach kommt der Verb. die Formel VIII. zu und dem früher (vgl. l. c.) beschriebenen, entsprechenden Prod. aus 1,3-Dimethylkaffolid die analoge Formel (mit 2CH₅-Gruppen an Stelle der C2H5-Gruppen) u. nicht die früher angenommene mit einem Diacipiperazinring. Das Diäthyllactimid verändert sich weder bei vielstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, noch beim Abrauchen mit konz. HCl auf dem Wasserbade. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1511-23. 17/6. [20/5.] BUSCH. Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

Heinrich Biltz und Ernst Topp, Kaffolidabbau der 3,7-Dimethylharnsäure und des Theobromins. Eine nähere Unters. der bei der Oxydation von Theobromin entstehenden Oxy-3,7-dimethylharnsäure und ihres Isomeren (vgl. CLEMM, Ber. Disch. Chem. Ges. 31. 1450; C. 98. II. 280) ergab, daß erstere mit dem 3,7-Dimethylharnsäureglykol (I.), die Isoverb. mit dem 1-Methyl-5-oxyhydantoyl-9-methylharnstoff

identisch ist; sie konnte zum 1-Methylkaffolid (III.) und 1-Methyl-5-oxyhydantoylsmid (IV.) abgebaut werden. Da I. auch aus 8-Chlortheobromin erhalten werden konnte, dieses aber bei der Chlorierung von 3,7-Dimethylharnsäure entsteht (vgl. FISCHER, ACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1980; C. 98. II. 769), so ist mit dem Abbau des Theobromins zugleich der der 3,7-Dimethylharnsäure bewerkstelligt.

Experimenteller Teil. 3,7-Dimethylharnsäureglykol, C,H10O6N4 (I.). B. nach CLEMM (l. c.) bei 20-25° oder aus einem Gemisch von 10 g Theobromin oder 8-Chlortheobromin, 4 g W. und 30 ccm Eg. beim Einleiten eines lebhaften Chlorstromes bei 40-50°; auch synthetisch konnte der gleiche Stoff aus Methylalloxan und Methylharnstoff erhalten werden, worüber a. a. O. berichtet werden soll; schuppige Blättchen, vielfach mit 6- oder 8-seitigem Umrisse, aus sd. W., zersetzt sich bei 199-201°, bezw. 203-204° (am kurzen Thermometer), bei schneller Temperatursteigerung bei ca. 206-207°; swl. in A., Methylalkohol, Essigester, Chlf., reichlicher in Eg.; Löslichkeit in W. von 90° ca. 10. - Um den Mechanismus der B. von 3,7-Dimethylharnsäureglykol aus Theobromin aufzuklären, wurden besondere Verss. angestellt, die ergaben, daß Cl zunächst das in Stellung 8 stehende H-Atom ersetzt; weiterhin lagert sich Cl an die Doppelbindung 4,5 au, u. das entstehende Trichlorid reagiert nun leicht mit 3 Mol. W., wobei das Glykol entsteht. - 8-Chlortheobromin, C7H7O2N4Cl, B. aus Theobromin in Ggw. von Chlf. bei Zimmertemp. durch Einleiten von Cl; bei längerem Einleiten von Chlor entsteht vermutlich 8-Chlortheobromin-4,5-dichlorid, das aber bei längerem Stehen nach beendetem Einleiten das angelagerte Cl wieder abspaltet. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge ein leichter 1., sehr zersetzliches Chlorderivat von Theobromin, das mit A. einen bei 228-229° (Zers.) schm. Stoff gibt. 8-Chlortheobromin ist II. in Eg. (Löslichkeit ca. 10) und Nitrobenzol, zwl. in Xylol, noch weniger in Toluol, swl. in W. (Löslichkeit ca. 0,5), A. und Methylalkohol u. kaum l. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln; ll. in wss. Legg. von Alkalimetallhydroxyden; es bildet aus Eg. Krystalle, die Kombinationen von Würfel und Oktaeder zeigen, bisweilen daneben Nadeln, die reichlich aus Eg. + Bzl. krystallisierten; F. 296-297° ohne Zers. (am kurzen Thermometer). Theobromin gibt im Gegensatz zu 8-Chlortheobromin in wenig verd. HNO₈ mit AgNO₃-Lsg. Nadeln von Theobrominsilberdoppelnitrat.

1-Methyl-5-oxyhydantoyl-9-methylharnstoff (II.), B. aus I. beim Eindampfen in wss. Lsg.; F. 198-200°, bezw. 201-202° (am kurzen Thermometer), bei schnellerer Temperatursteigerung 203-204° unter Zers.; wl. in Aceton, kaum I. in Bzl., Essigester, Ä., CCl₄ und Lg. — 1-Methylkaffolid, C₆H₅O₅N₃ (III.), B. aus II. beim Einleiten von HCl in seine mit Chlf. hergestellte Suspension oder in seine Lsg. in Essigester neben Methylammoniumchlorid, das in HCl-haltigem Essigester recht II. ist; Prismen, aus W., F. 215-216°, bei rascherem Erhitzen 218-219° (unter Zers., am kurzen Thermometer); I. in W. von 90° ca. 1:1, sll. in A., Methylalkohol, Aceton, Eg., weniger in Essigester, fast unl. in Bzl., Lg., Ä., Chlf., CCl₄. Durch Erhitzen ließ sich kein Lactimid erhalten; die Zers. ging hier weiter. Nachdem in diesem 1-Methylkaffolid das wahre Apotheobromin bekannt geworden ist, muß

das von Maly, Andreasch (Monatshefte f. Chemie 3. 109) als solches beschriebene, bei der Oxydation von Theobromin mit Kaliumchlorat und HCl erhaltene Produkt vom F. 185°, das sie als niederes Homologes des Apokaffeins auffaßten, jedenfalls etwas ganz anderes gewesen sein. — 1. Methylkaffolid gibt beim Erhitzen seines Silbersalzes mit CH₃J im Rohr auf 100° Trimethylkaffolid (Allokaffein), daneben entstand wohl ein Gemisch von Dimethylkaffoliden. — 1-Methyl-5-oxyhydantoylamid, C₅H₇O₄N₃ (IV.), B. aus III. beim Kochen mit W.; undurchsichtige Kryställchen und Prismen, aus Methyläthylketon, F. 203—205° unter Zers. (am kurzen Thermometer); sll. in W., langsam, aber sehr reichlich in Eg., A., Methylalkohol, Aceton, weniger in Methyläthylketon, swl. in Essigester, kaum l. in Bzl., Chlf., CCl₄, anscheinend unl. in Ä. und Lg. Beim Kochen mit Kaliumpyrochromat und H₂SO₂ entsteht Methylparabansäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1524—32. 17/6. [20/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

Kennedy Joseph Previté Orton und Harold King, Ein Chlorierungsverfahren. Chlorierung von Anilinen und Phenolen. Da das Gleichgewicht:

Ar.NCl·Ac + HCl = Ar.NH·Ac + Cl2

(ORTON, JONES, Journ. Chem. Soc. London 95. 1456; C. 1909. II. 1221) in hoch konz. Essigsäure vollständig nach der rechten Seite verschoben ist, so kann man in der eisessigsauren Lsg. eines Chloramins durch Zusatz einer passend gewählten Menge HCl eine beliebige Cl-Konzentration herstellen, welche auch bei einem Verbrauch des Cl durch das Gleichgewicht dauernd auf konstanter Höhe gehalten Solche Cl-Lsgg. sehr kleiner Konzentration haben sich nun als ein ausgezeichnetes Chlorierungsmittel für solche Stoffe bewährt, welche, wie Aniline und Phenole, oft so empfindlich gegen Cl sind, daß sie zu weit chloriert oder oxydiert werden. Am besten arbeitet man so, daß man zur Lsg. molekularer Mengen des Chloramins und der zu chlorierenden Verb. in Eg. 1/100-1/20 Mol. HCl in Form der konstant sd. wss. Lsg. setzt und die Mischung im Dunkeln bei 15° stehen läßt, bis das aktive Cl verschwunden ist, was sehr verschieden lange Zeit dauern kann. Natürlich darf weder die Essigsäure (vgl. S. 528), noch das angewandte Chloramin Chlor verbrauchen. Dieser Bedingung genügen die Chloramine des 2,4-Dichloranilids und des p-Nitroacetanilids (REED, ORTON, Journ. Chem Soc. London 91. 1554; C. 1907. II. 1785), zwischen denen so zu wählen ist, daß die Löslichkeitsverhältnisse eine möglichst bequeme Isolierung der Prodd. gestatten. Außer Eg. kommt nur noch Acetanhydrid als Lösungsmittel in Frage.

Experimentelles. 2,4-Dichloracetanilid: bei 160 lösen sich 6,4 g in 100 ccm Eg. und 0,8 g in 100 ccm 50% ig. Essigsäure. — p-Nitroacetanilid: bei 160 lösen sich 0,8 g in 100 ccm Eg. und 0,4 g in 100 ccm 50% ig. Essigsäure. - 5-Chloraceto-m-xylidid, C10H12ONCl, aus 10 g Aceto-m-xylidid in 100 ccm Eg. u. 14,62 g Acetylchloramino-2,4-chlorbenzol in 400 ccm Eg. in Ggw. von 0,5 ccm HCl bei 70-stünd. Stehen im Dunkeln; beim Verdünnen mit W. fällt das Dichloracetanilid aus; Prismen aus A. oder Bzl., F. 196,5-197,5°; gibt beim Kochen mit 10% ig. wss. HCl 5-Chlor-m-xylidin, C₈H₁₀NCl, Nadeln aus verd. A., F. 37-38°. - 6-Chloraceto-ψ-cumidid, C11H14ONCl, aus Aceto-ψ-cumidid u. dem Chloramin des p-Nitroacetanilids in Eg., vierseitige Prismen aus A. oder Nadeln aus Bzl., F. 208-209°. - 6-Chlor-ψ-cumidin, C9H12NCl, Nadeln aus verd. A., F. 55-56°. - 5-Chloracetoo-anisidid, C₈H₁₀O₂NCl, sechsseitige Tafeln aus A., F. 142,5-143,5°. - 5-Chloro-anisidin, C, H, ONCl, Nadeln aus verd. A., F. 45-46°. - 5-Chloraceto-o-phenetidid, C10 H12 O2NCI, sechsseitige Tafeln aus A., F. 105,5-106,5°. - 5-Chlor-o-phenetidin, C8H10 ONCI, Nadeln, F. 21-22°. - 5-Chloraceto-p-phenetidid, C10H12O2NCI, Nadeln aus A., F. 128-129°. - 5-Chlor-p-phenetidin, C. H, ONCI, Tafelu aus verd. A.,

F. 64—65°. — 5-Chlor-m-xylenol, C₈H₉OCl, aus m-Xylenol, farbloses Öl, Kp.₇₈₀ 221 bis 223°. — s-Trichloranilin wird am besten aus 2,4-Dichloranilin mittels Acetylchloramino-p-nitrobenzol dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1185—92. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.)

C. Willgerodt und Rudolph Schloß, Über o- und m-Jod-p-kresolmethyläther und einige Derivate mit mehrwertigem Jod. Beide Jod-p-kresolmethyläther entstehen beim Kochen äquimolekularer Mengen von Chlorjod und p-Kresolmethyläther in Eg. o-Jod-p-kresolmethyläther, C₈H₃(OCH₃)⁽¹⁾(J)⁽²⁾(CH₃)⁽⁴⁾; Öl, Kp. 237—238°. — m-Jod-p-kresolmethyläther, C₈H₃(OCH₃)⁽¹⁾(J)⁽³⁾(CH₃)⁽⁴⁾, weiße, rhombische Blättehen aus A.; F. 75°; l. in allen gebräuchlichen organischen Mitteln. — p-Kresolmethyläther-o-jodidehlorid, C₈H₃(OCH₃)⁽¹⁾(JCl₂)⁽²⁾(CH₃)⁽⁴⁾, durch Einw. von Cl auf den o-Jodäther in k. Lg.; gelbe Nadeln; ll. in Chlf. und Ä.; zers. sich schon innerhalb einiger Minuten unter Rückbildung der Jodverb. — Phenyl-p-kresolmethyläther-o-jodiniumjodid, (C₆H₅)(J·(²J)C₈H₃(OCH₃)⁽¹⁾(CH₃)⁴, man verreibt Jodidehlorid mit Quecksilberdiphenyl und wenig W., schüttelt dann mit W. und setzt mit KJ um; gelblichweiße Nadeln aus A.; F. 181°; wl. in organischen Mitteln; färbt sich am Lichte etwas dunkler.

p-Kresolmethyläther-m-jodidchlorid, $C_0H_3(OCH_3)^{(1)}(JCl_2)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$, B. analog dem 0-Jodidchlorid; orangegelbe, verfilzte Nädelchen; hält sich auf dem Tonteller mehrere Tage; zers. sich bei $58-60^\circ$; ll. in Chlf., Eg. und Ä.; swl. in Lg. — m-Jodoso-p-kresolmethyläther, $C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(JO)^{(3)}(CH_3)^{(4)}$, durch Behandeln von Jodidchlorid mit $10^9/_0$ ig. NaOH; schwach gelbliches, amorphes Pulver; verpufft bei 176° unter Zers.; zerfällt beim Kochen mit W. oder durch Na-Hypochloritlsg., ohne den m-Jodo-p-kresolmethyläther zu bilden. — p-Kresolmethyläther-m-jodosoacetat, $C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}J^{(3)}(O_2C\cdot CH_3)_2$, beim Auflösen der Jodosoverb. in Eg. und Eindunsten der Lsg.; lange, seidenglänzende Krystalle; F. $120-122^\circ$. — Phenyl-p-kresolmethyläther-m-jodiniumjodid, $C_6H_5(J\cdot J)^{(3)}C_6H_3(OCH_3)^{(1)}(CH_3)^{(4)}$, durch Behandeln von p-Kresolmethyläther-m-jodidchlorid und Hg-Diphenyl mit W. und Umsetzen mit KJ; fast farblose Nädelchen aus A.; F. 166° ; wl. in organischen Mitteln. (Ber. Dtseh. Chem. Ges. 44. 1708-11. 8/7. [9/6.] Freiburg i. B.)

Julius Schmidlin, Erklärung für die Reaktion zwischen Chinon und Chlorwasserstoff. (Vgl. Posner, S. 278.) Die Rk. zwischen Chinon und HCl läßt sich nur verstehen durch Berücksichtigung der gegenseitigen, zu Gleichgewichten führenden Verdrängung der Chinone aus ihren Hydrochinonen, z. B.:

$$0: C_6H_4: O + HO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH \Rightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot OH + O: C_6H_3Cl: O.$$

Zunächst addiert sich HCl an Chinon, und das entstandene Chlorhydrochinon setzt sich mit Chinon sofort um zu Chlorchinon und Hydrochinon; das Gleichgewicht wird durch die Ausscheidung des Hydrochinons in Form von wl. chlorfreiem Chinhydron gestört, bis alles freie Chinon in Chinhydron und Chlorchinon umgewandelt ist. Im weiteren Reaktionsverlauf wirkt HCl nunmehr auch auf das im Chinhydron gebundene Chinon ein unter Bldg. von Hydrochinon u. Chlorhydrochinon; das Hydrochinon wird durch das Chlorchinon zu Chinon zurückoxydiert. Für den quantitativen Verlauf auch dieser letzten Phase sorgt die Addition von HCl, welche dem Gleichgewicht fortwährend Chinon entzieht und in Chlorhydrochinon umwandelt. Die Thielesche Theorie ist somit ganz zutreffend; der Hauptvorgang besteht in einer glatten Addition von HCl, die Bldg. von Chinhydron ist sekundärer Natur. — Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf Chinon vermag das gebildete Bromchinon noch ein Mol. HBr zu addieren; das entstandene Dibrom-

hydrochinon wird dann vom Chinon zu Dibromchinon oxydiert, das nun genau so weiter reagiert, wie oben für Chlorchinon angenommen.

Beim Vermischen von gesättigten Lsgg. von Chinon und Chlorhydrochinon oder Chlorchinon u. Hydrochinon bildet sich zunächst ein Gleichgewicht, aus dem sich das wl. chlorfreie Chinhydron zuerst ausscheidet. Man erhält so bei Verwendung gesättigter Legg. in W., A., A., Chlf. gewöhnliches, mit wenig halogenhaltiger Substanz verunreinigtes Chinhydron. Für die Umsetzung zwischen Hydrochinon u. Chlorchinon eignet sich am besten W., weniger gut A. oder Ä. als Lösungsmittel; die Umsetzung zwischen Chlorhydrochinon u. Chinon läßt sich in äth. oder besser in Chloroformlsg. zeigen. Die Verss. des Vf. bestätigen, daß es unmöglich ist, durch Zusammenbringen von gechlorten Hydrochinonen mit Chinon ein reines, individuelles, substituiertes Chinhydron zu erhalten. Das Chlorchinhydron vom F. 138-142° aus Chinon und Chlorhydrochinon und das Isomere vom F. 132-133° aus Chlorchinon und Hydrochinon (LING, BAKER, Journ. Chem. Soc. London 63. 1314; C. 93. II. 1089) sind Gemische. - In Lösungsmitteln mit kleiner DE., z. B. Benzol, worin die Umsetzung sehr langsam verläuft, scheiden Chinon und Chlorchinhydron das aus diesen ursprünglichen Komponenten aufgebaute Chinhydron ab; erwärmt man dieses Gemisch und bringt die abgeschiedenen Krystalle von Chlorchinhydron wieder in Lsg., so findet die Umsetzung statt, und es krystallisiert nunmehr beim Erkalten der Benzollsg. chlorfreies Chinhydron aus. - Chlorchinon ist nicht gelbrot, sondern hell citronengelb gefärbt, die Einführung von Cl in das Chinon wirkt also hypsochrom. Die Strichfarbe des Chinhydrons ist blauviolett, die des Dichlorchinhydrons stark rotstichig violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1700 bis 1705. 8/7. [2/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Eug. Bamberger, Über o,o'-Azoxybenzaldehyd. Agnotobenzaldehyd, die Molekularverb. von o-Nitro- und o-Hydroxylaminobenzaldehyd (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4252; C. 1907. I. 557), gibt mit k. Ätzlauge neben anderen Prodd. den inzwischen auch aus Anthranil erhaltenen (BAMBERGER, LUBLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1683; C. 1909. II. 206) o,o'-Azoxybenzaldehyd (I.), der sich durch seine Umlagerungsfähigkeit auszeichnet. Mit event. Ätzlauge verwandelt er sich in die isomere Indazolylhenzoesäure = II. (vgl. FREUNDLER, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1424; C. 1904. II. 120; CARRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 54; C. 1906. II. 611), bei vorsichtigem Erhitzen mit Eg. gibt er außerdem deren Lacton = III. und Indazylbenzoesäure (o-Carboxyphenylindazol = IV.). Letztere erhält man synthetisch durch Reduktion von o-Nitrobenzylanthranilsäure CaHa(NOs)·CH3·NH·C6H4. CO2H nach der PAALschen Methode zur Darst. von Indazolen. - Die Oxydation des 0,0'-Azoxybenzaldehyds zu 0,0'-Azobenzoesäure durch CrO, in Eg. wird zweifellos durch Indazolylbenzoesäure vermittelt, da sich ihr Lacton dabei isolieren läßt. Ebenso konnte unter den aus o,o'-Azoxybenzaldehyd im Sonnenlicht entstehenden Prodd. das Lacton der Indazolylbenzoesäure isoliert werden. (Anm.: m,m'- und anscheinend auch p,p'-Azoxybenzaldehyd werden durch h. konz. H2SO4 nach Art des Azoxybenzols in Oxyazoverbb. umgelagert; p-Azoxytoluol geht bei 1/2-stdg. Stehen mit konz. H2SO4 bei 20-250 in einen neutralen, in hellgoldgelben Nadeln krystallisierenden Körper vom F. 2040 über, der auf Grund seiner Dampfunflüchtigkeit vom Azoxytoluol getrennt werden kann und nicht mit Dimethylphenazinoxyd identisch ist.)

Experimenteller Teil. Zur Darst. von 0,0'-Azoxybenzaldehyd geht man zweckmäßig nicht vom Agnotobenzaldehyd, sondern von dem leichter zugänglichen 0-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal aus; man reduziert es zur entsprechenden Azoxyverb. und verseift diese unter bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen.

 $\text{0,0'-Azoxybenzaldehyddiathylacetal},\ C_{32}H_{30}O_5N_2=(C_2H_6O)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N-N\cdot C_6H_5H_5\cdot N-N\cdot C_6H_5\cdot N-N\cdot C_$

CH(O·C₂H₅)₂, aus o-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoh. Na-Methylat; farblose Prismen (aus A.), F. 76,5° (korr.); kaum l. in W., ll. in Ä., Bzl. und sd. Gasolin, zll. in k., sll. in sd. A., mäßig l. in k. Gasolin, neigt zur B. übersättigter Lsgg. — Aus o-Nitrobenzaldehyddimethylacetal entsteht analog 0,0'-Azoxybenzaldehyddimethylacetal, $C_{18}H_{32}O_5N_2$; fast farblose Tafeln (aus wenig PAe.), F. 58,5—59,5° (korr.). — Zur Verseifung versetzt man die in der Wärme dargestellte Lsg. von 2 g 0,0'-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal in 7 g Eg. bei Zimmertemp. unter Wasserkühlung auf einmal mit einer Mischung von 1,5 g W. und 1,4 ccm 2,1-n. HCl und fügt, nachdem die klar gewordene Lsg. sich deutlich braun gefärbt hat (2—4 Min.), allmählich unter Eiskühlung 8,5 ccm W. zu, wobei sich 0,0'-Azoxybenzaldehyd — I. krystallinisch ausscheidet; Ausbeute 88°/0 der Theorie. Gelbe Krystalle (aus sd. A.), F. 118,5—119° (korr.).

I. 0,0'-Azoxybenzaldehyd und Natronlauge. Man trägt 3,3 g frisch dargestellten, durch Lösen in Aceton u. Fällen mit W. fein verteilten o,o'-Azoxybenzaldehyd noch feucht in eine 85° warme Lsg. von 10 g NaOH in 200 ccm W. und steigert die Temp. allmählich bis zum Kochen (5 Min.); der ungelöste Rückstand wird derselben Prozedur nochmals unterworfen. Ausbeute an Indazolylbenzocsäure, $C_{14}H_{10}O_{8}N_{2} \Longrightarrow II.$, 3 g; farblose, flache Nadeln (aus sd. A. oder W.), F. 299-300° (korr.) nach vorherigem Übergang in das Lacton; beim Eintauchen in ein Bad von 270° schäumt sie auf, schm. teilweise, erstarrt wieder, F. 299-300°. Bei längerem Erhitzen auf 300° sublimiert das Lacton in atlasglänzenden, fast farblosen Nadeln. Indazolylbenzoesäure ist swl. in k. W. und sd. A. und Bzl., wl. in k. Eg. und h. W., zwl. in k. A., ll. in sd. A. und Eg.; ll. in k. konz. HCl (HCl-Salz, weiße Nädelchen, durch W. zers.). Entfärbt sodahaltige Permanganatisg. rasch. Sd. Eg. und h. Mineralsäuren wirken ziemlich rasch anhydridisierend; das Lacton ist in k. konz. HCl auch nicht vorübergehend merklich l. - Mit CrO3 in 8d. Eg. gibt Säure II. o,o'Azobenzoesäure, F. 245° (korr. Vorbad 230°). Eine Reduktion gelang weder mit HJ + P, noch mit Na und sd. A. Bei Dest. über glühendem Zinkstaub und Kalk entsteht u. a. Anilin und Phenazin, letzteres offenbar pyrogenetisch aus Anilin; Indazol war nicht nachweisbar.

III.
$$C_8H_4 \stackrel{N}{\underset{C}{\mid}} N \stackrel{N}{\underset{C}{\mid}} N$$

II. 0,0'-Azoxybenzaldehyd und Eisessig. Man erhitzt 20 g Azoxybenzaldehyd mit 67 g Eg. langsam auf 45° , was Selbsterwärmung auf ca. 70° zur Folge hat, und hält noch 5-8 Min. auf $60-65^{\circ}$; beim Erkalten krystallisieren Indazolylbenzoesäure und ihr Lacton, in der Mutterlauge bleibt Indazylbenzoesäure. Ausbeute 9,33 g Indazolylbenzoesäure, 2,97 g ihres Lactons, 7,25 g eines Gemisches von Indazolyl- u. Indazylbenzoesäure, daraus 1,1 g der letzteren rein. — Indazolylbenzoesäurelacton, $C_{14}H_8O_2N_2=III.$, fast farblose Krystalle (aus sd. Eg.), F. 299 bis 300° (korr.); ll. in k. Chlf., daraus durch Ä. fällbar. Gibt mit sd. 2-n. NaOH allmählich die S. — Indazylbenzoesäure (o-Carboxyphenylindazol), $C_{14}H_{10}O_2N_2=IV.$,

farblose, stark glänzende Blätter (aus sd. Toluol oder verd. A.), F. 207,5—208,5° (korr., Vorbad 200°); swl. in k. W. und Toluol, wl. in h. W., zwl. in Ä. und sd. Toluol, ll. in Aceton und k. A., sll. in h. A.; ll. in k. konz. HCl, durch W. zum Teil wieder fällbar. Die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit Silber-, Blei- und Mercurisalzen einen weißen, mit FeCl₃ einen gelblich rosafarbigen, mit Cuprisalzen einen hellgrünen, beim Erhitzen krystallinisch und blaugrün werdenden Nd. — Synthese der Indazylbenzoesäure erfolgt durch Kochen von o-Nitrobenzylanthranilsäure (aus 5,13 g o-Nitrobenzylchlorid u. 8,22 g Anthranilsäure bei 4-stdg. Kochen) mit Zinngranalien und konz. HCl in A.

III. 0,0'-Azoxybenzaldehyd im Sonnenlicht. Nach ca. einmonatlicher Belichtung des in Lg. gel. Aldehyds hinterblieb beim Extrahieren der ausgeschiedenen braunen Flocken mit NaOH Indazolylbenzoesäurelacton. Die aus der alkal. Lsg. gefällte S. ist violettbraun, amorph, ll. in NaOH. — In einem ca. 3 Jahre im Dunkeln aufbewahrten Präparat von 0,0'-Azoxybenzaldehyd konnte weder Indazolylbenzoesäure, noch ihr Lacton nachgewiesen werden; es war zur Hauptsache in eine schwarzbraune, amorphe S. übergegangen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1966—79. 8/7. [22/6.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechnikums.)

C. Mannich und Friedrich L. Hahn, Über eine Synthese von α-Aminoketonen mittels Hexamethylentetramin. α-Halogenketone reagieren in Chlf.-Lsg. außerordentlich glatt mit Hexamethylentetramin nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot CH_2Cl + N_4(CH_2)_6 = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [N_4(CH_2)_6]Cl;$$

die Chloride reagieren allgemein ziemlich langsam und oft nur unvollkommen, die Bromide weit schneller und besser, und die Jodide liefern schon in wenigen Stunden quantitative Ausbeuten. Alle erhaltenen Additionsprodd. sind weiße, krystallinische Körper von salzartigem Charakter, ll. in W., wl. in A., unl. in anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln; ihre wss. Lsg. enthält alles Halogen in ionisiertem Zustande; es empfiehlt sich nicht, sie umzukrystallisieren, da sie in Lsg. wenig haltbar und nur unvollkommen wieder abzuscheiden sind. Meist zers. sie sich auch in festem Zustande langsam, besonders beim Erwärmen, so daß alle Schmelzpunktsangaben sehr von der Art des Erhitzens abhängen. - Bromcampher war mit Hexamethylentetramin nicht in Rk. zu bringen, a-Bromcyclohexanon gab in Chlf. mit Hexamethylentetramin nur bromwasserstoffsaures Hexamethylentetramin. - Die Aufspaltung der Additionsprodd. zu Salzen von Aminoketonen gelang nur schwierig, anscheinend deswegen, weil der bei der Hydrolyse des Hexamethylentetramins entstehende Formaldehyd sich mit den Aminen kondensiert; schließlich führte die Anwendung von A. im Überschuß und 38% ig. HCl in der Kälte zum Ziel, nach der Gleichung:

$R \cdot CO \cdot CH_2[N_4(CH_2)_6]Cl + 12C_2H_5 \cdot OH + 3HCl = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + 3NH_4Cl + 6CH_2(OC_2H_6)_2.$

Während sich im allgemeinen \(\alpha\)-Aminoketone bei dem Vers., sie mit Hilfe von Alkalien aus ihren Salzen abzuscheiden, unter Dihydropyrazinbildung kondensieren, konnten p-Oxy-\(\alpha\)-aminoacetophenon und Aminoacetobrenzcatechin als freie Basen erhalten werden. Vielleicht hindert gleichzeitig vorhandener Phenolcharakter die Dihydropyrazinkondensation, wahrscheinlicher aber sind hierbei die Löslichkeitsverhältnisse ausschlaggebend.

Experimenteller Teil. Additionsprodukt von ω-Chloracetophenon + Hexamethylentetramin: F. 145°, von ω-Bromacetophenon + Hexamethylentetramin: F. 165°. - ω-Aminoacetophenon; Hydrochlorid, F. 186-187° unter Aufschäumen und Rotfärbung; Hydrobromid, B. aus Bromacetophenonhexamethylentetramin mit 25°/oig.

HBr und A., F. 217-218° unter Aufschäumen und Rotfärbung. - ω-Carbäthoxyaminoacetophenon, CaH5 · CO · CH2 · NH · CO · OC2H5, B. aus Aminoacetophenonsalz in W. mit Chlorkohlensäurcester und Natriumbicarbonat; sll. in allen organischen Solvenzien; l. in konz. H₂SO₄ unzers.; Nadeln, F. 58° (ziemlich scharf). Gibt bei der Reduktion in A. mit 5% ig. Natriumamalgam unter allmählicher Zugabe von Eg. bis zur neutralen Rk. bei 60-70° w-Carbäthoxyaminomethylphenylcarbinol, C11H15O3N; weiße Schüppehen, aus Essigester, F. 86°. - Additionsprod. von p-Methoxy-ω-chloracetophenon + Hexamethylentetramin: F. 170°. - p-Methoxy-ω-aminoacetophenon, Hydrochlorid, C, H₁₂O, NCl: F. 197° unter Aufschäumen und Rotfärbung; ll. in A., sll. in W. Seine Lsg. färbt sich beim Zusatz von NH, rot und scheidet allmählich orangefarbene Nadeln, offenbar ein Dihydropyrazin, ab; dieses liefert beim Eindampfen wieder das Salz des Aminoketons. - p-Oxy-w-aminoacetophenon, $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_0H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, B. aus der Methoxyverb. mit $38^0/_0$ ig. HCl bei 160-170°; Hydrochlorid: weiße Blättchen, aus A., F. 242° unter Rotfärbung und Aufschäumen. Die freie Oxybase (vgl. die Einleitung) bildet Blättchen, aus konz. wss. Lsg. + NH3, swl. in A., Essigester, Chif., Aceton, sll. in verd. SS. und NaOH; bei der Verbrennung sublimieren lange, gelbe Nadeln, vielleicht das entsprechende Dihydropyrazin. — p-Carbäthoxy- ω -carbäthoxyaminoacetophenon, $C_2H_5O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot$ CO·CH₂·NH·CO·OC₂H₈, B. aus p-Oxy-ω-aminoacetophenonhydrochlorid (1 Mol.) mit NaOH (3,8 Mol.) und Chlorkohlensäureester (3 Mol.); weiße Blättchen, F. 85 bis 86°; unl. in W., wl. in PAe. und Lg., ll. in den übrigen organischen Solvenzien.

ω-Chloracetobrenzcatechin, B. aus Brenzcatechin, Chloressigsäure und POCl₃ auf lebhaft sd. Wasserbad, aus sd. W., F. 173°. — ω-Chloracetobrenzcatechindiacetat, (CH₃·CO·O)₂C₃H₃·CO·CH₂Cl, B. mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen H₂SO₄; aus Eg., F. 110-111°. - \omega-Jodacetobrenzcatechindiacetat, C₁₂H₁₁O₅J, B. aus der Chlorverb. mit etwas mehr als der berechneten Menge einer normalen NaJ-Lsg. in Aceton; aus 50% ig. A., F. 110-1110. - Additionsprod. von ω-Jodacetobrenzcatechindiacetat + Hexamethylentetramin, F. 171°. — ω -Aminoacetobrenzcatechin, $C_8H_9O_3N$ = (HO)23,4CeH3.CO.CH2.NH2, B. aus vorstehendem Additionsprod. mit 38% ig. HCl und A.; das salzsaure Salz bildet aus W. Blättchen, färbt sich bei 230° braun und schm. bei 252° zu einer dunkelroten Fl.; die freie Base bildet harte Kryställchen, zers. sich über 200°, ohne zu schm. — ω-Bromacetoveratron, C₁₀H₁₁O₃Br = (CH₃O), 3.4C₆H₃·CO·CH₂Br, B. aus Acetoveratron mit Br in Chlf.; aus Essigester, F. 80-81°; Il. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Lg. Vereinigt sich mit Hexamethylentetramin zu einem Additionsprod., Nadeln, die ein Mol. Krystallchloroform enthalten. — ω-Aminoacetoveratron, (CH₃O), 3.4 · C₈H₃ · CO · CH₂ · NH₂, Hydrochlorid, C10H14O3NC1: weiße Nadeln, aus A. + Aceton, F. 221°. Gibt beim Erhitzen mit konz. HCl w-Aminoacetobrenzcatechinhydrochlorid. Das von Picter und GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2943; C. 1909. II. 1255) beschriebene a-Aminoacetoveratronhydrochlorid zeigte wesentlich andere Eigenschaften. ω-Chloracetopyrogalloltriacetat, (CH3 · CO · O)s CeH2 · CO · CHa Cl · [1,2,3,4], B. aus ω-Chloracetopyrogallol mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen H2SO4; aus Eg., F. 100 bis 101°. Während die 'Stellung 1,2,3,4 in Chloracetopyrogallol bisher nicht ganz sicher war (vgl. NENCKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2737; C. 94. II. 976), ist es jetzt durch Oxydation des Triacetats mit KMnO, in Acetonlsg. gelungen, eine acetylhaltige S. zu gewinnen, die bei Abspaltung der Acetylgruppen mit alkoh. HCl Pyrogallolcarbonsäure lieferte, woraus die Stellung 1,2,3,4 der Substituenten im Chloracetopyrogallol folgt. - Chloracetopyrogalloltriacetat und Hexamethylentetramin vereinigen eich nicht zu einem Additionsprod. — w-Jodacetopyrogalloltriacetat, C1.H13O7J, B. aus der Chlorverb. mit NaJ in Aceton; aus Essigester + Lg., F. 134 bis 140°. Gibt mit Hexamethylentetramin beim Kochen mit alkohol- und wasserfreiem Chlf. ein Additionsprod. vom F. ca. 130°. Bei seiner Zerlegung entsteht vielleicht ω -Aminoacetopyrogallol, konnte aber nicht isoliert werden. — Acetopyrogalloltrimethyläther, $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$, B. aus Pyrogalloltrimethyläther, CS_2 , Acetylchlorid und AlCl $_3$ nach Friedel-Crafts oder aus Acetopyrogallol, $50^{\circ}/_{0}$ ig. KOH und Dimethylsulfat; $Kp_{\cdot 12}$ 165° ; F. $14-15^{\circ}$. — Bromacetopyrogalloltrimethyläther, $C_{11}H_{13}O_4$ Br, B. aus Acetopyrogalloltrimethyläther beim Bromieren in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat unter schwachem Erwärmen; $Kp_{\cdot 13}$ $174-176^{\circ}$; weiße Krystalle, aus Ä., F. $50-51^{\circ}$. Bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. Kaliumacetatlsg. bilden sich nur Spuren KBr; möglicherweise sitzt daher das Brnicht in der Seitenkette, sondern im Kern; dagegen spricht freilich, daß das Brdurch Kochen mit alkoh. Kalium leicht abgespalten wird und mit NaJ in Aceton momentan reagiert. — Additionsprod. von Chloraceton + Hexamethylentetramin: Nadeln, F. 122° ; von Jodaceton + Hexamethylentetramin: F. 146° . — Beide geben in A. und HCl Aminoacetonhydrochlorid neben anderen Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1542-52. 17/6. [24/5] Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.)

Friedrich L. Hahn, Über die Isolierung eines Enoldibromids und den Reaktionsverlauf bei der Bromierung von Acetophenon und ähnlichen Ketonen. (Vorläufige Mitteilung.) Acetoveratron gibt in wenig Chlf. oder Ä. mit Br unter guter Kühlung eine gelbrote Verbindung C₁₀ H₁₂ O₃ Br₂, die sehr unbeständig ist, dauernd HBr abspaltet und sich binnen 12 Stdn. völlig zers.; beim Übergießen mit A., Zufügen von k., stark verd. NaOH und Umschütteln entsteht ω-Bromacetoveratron (vgl. vorstehendes Ref.); danach ist anzunehmen, daß dem Dibromid die Formel (CH₈O)₂C₀H₃. C(OH)Br. CH, Br eines Enoldibromids zukommt. Daß hier ein Keton fast quantitativ in der Enolform reagiert, dürfte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1534) darin seinen Grund haben, daß selbst Spuren von HBr in diesen Lösungsmitteln die Umlagerung von Ketonen in Enole außerordentlich befördern. - Die intermediäre B. solcher Dibromide erklärt wohl auch, daß sich so leicht a-Halogenketone bilden, und Ketone vom Typus des Acetophenons auch in der Kälte leicht und ausschließlich in der Seitenkette bromiert werden. Bromiert man z. B. Acetophenon unter Eiskühlung in Chlf., so entweicht kein HBr, und doch ist in der Lsg. kein freies Br nachzuweisen, bis auf 1 Mol. Keton ca. 1 Mol. Br eingetragen ist. Erst beim schwachen Anwärmen oder Durchschütteln mit W. spaltet sich HBr ab unter B. von @-Bromacetophenon. Bromiert man dagegen in einer Lsg. von Natriumacetat in Eg., so wird das Br nicht gebunden, offenbar weil kein Enol in der Lsg. vorhanden ist; fügt man etwas starke HCl hinzu, so wird eine Spur Enol gebildet, und die Lsg. momentan entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 1552-53, 17/6, [24/5.] Berlin. Pharmaz. Inst. Busch. der Univ.)

C. Kelber und A. Schwarz, Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf p-Tolyl- und auf α -Thienylmethylketon. Kelber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1252; C. 1910. I. 2099) erhielt aus Acctophenon, CS₂ und Ätzkali eine Verb. $C_0H_8OS_2$, für welche er die Konstitutionsformel $C_6H_8CO \cdot CH : C(SH)_2$ aufstellte. Es wird nun über analoge Prodd. aus p-Tolyl- u. aus α -Thienylmethylketon berichtet. Auch Naphthylmethylketon scheint in gleicher Weise zu reagieren. Die aus p-Tolyl- und α -Thienylmethylketon gewonnenen Verbb. $C_{10}H_{10}OS_2 = CH_3C_6H_4CO \cdot CH : C(SH)_2$ bzw. $C_7H_6OS_3$ gleichen in ihrem Verhalten völlig der aus Acetophenon dargestellten. Beide sind Mercaptane. Bei der Spaltung durch alkoh. Kali lassen sich neben H_2S und Essigsäure p-Toluylsäure, $CH_3C_6H_4 \cdot CO_2H$, bezw. α -Thiophencarbonsäure nachweisen. Alkoh. NH_3 bildet bei 140° neben dem entsprechenden Keton (p-Tolyl-, bezw. α -Thienylmethylketon) Rhodanammonium. Auch durch alkoh. HCl entstehen die Ketone neben Äthylmercaptan. Als Zwi-

schenprodd. treten wohl die entsprechenden Ketosäuren, z. B. $\mathrm{CH_3C_0H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$, auf. Das Mercaptan aus p-Tolylmethylketon liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit Anilin die alkalilösliche Verb. $\mathrm{C_{18}H_{15}ONS}$, die durch Ersatz einer Sulfhydrylgruppe durch den Anilinrest entstanden sein dürfte: $\mathrm{CH_3C_6H_4CO \cdot CH : C(SH)(NHC_6H_5)}$, bei längerem Erhitzen mit Anilin entsteht eine andere Verb., die beim Erhitzen Phenylsenföl, beim Erwärmen mit HCl Anilin abspaltet.

Ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Konstitution $R \cdot CO \cdot CH : C(SH)_2$ ist die Spaltbarkeit des Äthylenäthers der Verb. $C_0H_8OS_2$ (I.) bei der Reduktion, wobei außer Äthylphenylketon (Propiophenon), $C_6H_5COCH_2CH_2$, Äthylenmercaptan, $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$, entsteht. Hierdurch wird das Vorhandensein der Gruppe $C_6H_5 \cdot CO \cdot \stackrel{!}{C} \cdot \stackrel{!}{C} \cdot U$. zweier Sulfhydryle bewiesen. In analoger Weise entsteht aus dem Propylenäther (II.) Trimethylenmercaptan, $HS \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot SH$. — $Verb. \ C_{10} H_{10} OS_2$;

$$I. \ C_6H_5COCH: C < \frac{S \cdot CH_2}{S \cdot CH_2} \qquad \qquad II. \ C_6H_5COCH: C < \frac{S \cdot CH_2}{S \cdot CH_2} > CH_2$$

gelbe Blättchen (aus viel PAe.); F. S4-85°; sll.; l. in Ätzalkalien und NH3, in viel Na2CO3- und Na-Acctatlsg.; CO2 fällt das Mercaptan aus seinen Alkalisalzen. Dimethyläther, C₁₂H₁₄OS₂; sll., hellgelbe, lichtbrechende Nadeln; F. 104—105°. - Dibenzyläther, C24H22OS2; ll., breite, gelbe Nadeln (aus Lg.); F. 111,5-112,5°. - Dibenzoylverb., C₂₄H₁₈O₃S₂; ll., hellgelbe Krystalle (aus Essigester-PAe.); F. 125°. - Verb. $C_{10}H_{15}ONS$; heligelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Essigester-PAe.); F. 80,5-81,5°. Die bei längerem Erhitzen mit Anilin entstehende Verb. bildet rote, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. 192,5-193°. - 2-Phenacylidentrimethylen-1,3-disulfid, C11H10OS2 (I.); aus dem Mercaptan C9H8OS2 mit Na, A. und Athylenbromid in A.; Il., hellgelbe, kammartig aneinandergelagerte Nadeln (aus Lg.); F. 80°; l. in konz. HNO3 blau- bis kirschrot, in konz. H2SO4 tiefgelb; gibt mit Zn und NaOH Propiophenon und Äthylenmercaptan; Spuren von letzterem reagieren mit konz. H2SO4 unter Abscheidung eines weißen Nd. u. Reduktion der Säure; nach kurzer Zeit wird die Lsg. grünlich, dann blau, bei vorsichtigem Erwärmen dann tiefgrün, schließlich braun (Nachweis). - 2-Phenacylidentetramethylen-1,3-disulfid, C12H12OS2 (II.); aus dem Mercaptan C2H8OS2 und Trimethylenbromid wie I.; derbe, gelbe, ll. Nadeln; F. 52-53°.

Verb. $C_7H_0OS_9$; aus Thienylmethylketon, CS_2 u. KOH-Pulver; gelbe Blättchen (aus PAe.); F. 90—91°. — Dimethyläther, $C_9H_{10}OS_3$; gelbe Nadeln (aus Essigester-PAe.); F. 96,5°; ll. in Bzl., Essigester, Chlf. etc. — Dibenzoylverb., $C_{21}H_{14}O_3S_3$; gelbe, ll., elektrische Nadeln (aus Essigester-PAe.); F. 118,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1693—1700. 8/7. [6/5.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Erlangen.) Bloch.

Richard Sidney Curtiss und F. Grace C. Spencer, Phenyliminomalonsäuremethylester und seine Reaktionen. Phenyliminomalonester, C₆H₅N: C(CO₂R)₂, muß
infolge seiner ähnlichen Konstitution ähnliche Rkk. aufweisen wie Phenylisocyanat,
C₅H₅N: C: O, es war daher zu erwarten, daß das Studium des erstgenannten
Körpers über manche Rkk. der Isocyanate Aufschluß geben könnte. Phenyliminomalonester bildet sich nicht aus Dianilinomalonester, (C₆H₅NH)₂C(CO₂CH₃), durch
Hitze, während Iminoessigsäure schon bei gewöhnlicher Temp. aus der Dianilinoverb. entsteht (vgl. Ostromisslensky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3029; C. 1908.
II. 1344). Vff. erhielten Phenyliminomalonsäuremethylester, C₆H₅N: C(CO₂CH₂)₂, aus
Anilinotartronsäuremethylester, C₆H₅NHC(OH)(CO₂CH₃)₂, durch Einw. von P₂O₅. Der
Ester ist außerordentlich reaktionsfähig. Schon die Luftfeuchtigkeit verwandelt in
ein Gemisch von Dianilinomalonsäuremethylester und Dioxymalonsäuremethylester.

XV. 2. 38

Die Rk. entspricht vollkommen der B. von Diphenylharnstoff aus Phenylisocyanat. C_sH_5OH u. Anilin werden unter B. von Anilinoäthoxymalonester, bezw. Dianilinomalonester addiert. Nahe verknüpft mit der B. von Dianilinoester aus dem Phenyliminoester durch W. ist die Rk., die bei Einw. von HgO auf Anilinomalonester zum Dianilinoester führt (vgl. Curtiss, Amer. Chem. Journ. 19. 694; C. 97. II. 568). Die Rkk. des Phenyliminomalonesters u. die analogen des Phenylisocyanats zeigen die folgenden Gleichungen:

1. R'N : CO
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 $\xrightarrow{\text{R'NH}}$ CO \longrightarrow (R'NH)₂CO \longrightarrow R'NH₂ + (HO)₂CO

1'. R'N :
$$C(CO_2R)_2 \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{R'NH} C(CO_2R)_3 \longrightarrow (R'NH)_2C(CO_2R)_2 \longrightarrow R'NH_3 + (HO)_2C(CO_2R)_3$$

2. R'N : CO
$$\xrightarrow{\text{HOR}}$$
 $\xrightarrow{\text{R'NH}}$ CO

2'. R'N:
$$C(CO_2R)_2 \xrightarrow{HOR} R'NH > C(CO_2R)_2$$

3. R'N : CO
$$\xrightarrow{NH_3}$$
 $\xrightarrow{R'NH}$ CO

3'. R'N :
$$C(CO_2R)_2 \xrightarrow{NH_2} \frac{R'NH}{NH_2} > C(CO_2R)$$
? \longrightarrow Polymeres

4. R'N : CO
$$\xrightarrow{\text{R'NH}_2}$$
 (R'NH)₂CO

4'. R'N:
$$C(CO_2R)_2 \xrightarrow{R'NH_2} (R'NH)_2C(CO_2R)_2$$

5. R'N: CO
$$\xrightarrow{\text{HCl}}$$
 $\left(\begin{array}{c} \text{R'NH} \\ \text{Cl} \end{array} \right)$? \longrightarrow Polymeres

6. R'N: CO
$$\xrightarrow{\text{HCl}}$$
 $\left(\stackrel{\text{R'NH}}{\text{Cl}} > C(\text{CO}_2\text{R})_2 \right)$? \longrightarrow Polymeres.

Bei den Rkk. des Phenyliminomalonesters mit W., trocknem NH₃ und HCl-Gas entstehen weiße, unbeständige Zwischenprodd., die dann rasch in stabile übergehen.

Experimentelles. Phenyliminomalonsäuremethylester, C11H11O4N, aus Anilinotartronsäureester (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1057; C. 1909. II. 1843) und 11/4 Mol. P2O5, dickes, goldgelbes Öl (die C=N-Doppelbindung wirkt als Chromophor) von scharfem Geruch. - Durch Einw. von Anilin entsteht Dianilinomalonsäuremethylester, C17H18O4N2 = (C0H5NH)2C(CO2CH3)2, weiße, hexagonale Platten, F. 124-125°, ll. in Bzl., Aceton, Chlf., zl. in Essigester, absol. Äthyl- u. Methylalkohol, wl. in Lg., unl. in W. Entsteht auch aus Dioxymalonester und Anilin, ferner neben Dioxymalonsäuremethylester bei Einw. von W. auf den Iminoester, die so rasch verläuft, daß der gelbe Iminoester sich an der Luft in wenigen Tagen in eine weiße Krystallmasse verwandelt. Dianilinomalonsäuremethylester und Dioxymalonester bildet sich ferner bei der Einw. von HgO auf Anilinomalonsäuremethylester, C₆H₅NHC(CO₂CH₃)₂. — Trocknes NH₃ und HCl-Gas verwandeln Phenyliminomalonester in weiße, krystallinische Verbb., die sich nicht reinigen ließen und sich rasch polymerisierten. — Äthylalkohol bewirkt B. von Anilinoäthoxymalonsäureäthylester, C13H17O6N = C6H5NHC(OC2H5)(CO2CH3)2, farblose Krystalle (aus A.), F. 88° (unkorr.), ll. in A., Bzl., Chlf., CCl4, zl. in A., wl. in Lg., farht sich im Exsiccator rasch gelb, wahrscheinlich unter Verlust von A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 985-92. Juni. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

G. Vavon, Über die Hydrierung des Carvons. (Vgl. S. 364.) Bei der Hydrierung des Carvons in Ggw. von Platinschwarz kann man ganz nach Wunsch 2, 4

und 6 Atome H an das Carvon anlagern und dadurch zum Carvotanaceton, Tetrahydrocarvon oder Carvomenthol gelangen. Die Absorptionsgeschwindigkeit bleibt in den beiden ersten Dritteln der Operation ziemlich konstant, um im letzten Drittel stark abzunehmen. Die drei Phasen der Reduktion lassen sich am besten durch eine Beobachtung des Drehungsvermögens verfolgen. In der ersten Phase nimmt die Drehung für Gelb etwas ab, während sie für Blau konstant bleibt. In der zweiten Phase nimmt die Drehung für beide Farben stark ab: die Rechtsdrehung wird zur Linksdrehung. In der dritten Phase endlich bleibt die Drehung für Gelb nahezu dieselbe, während sie für Blau beträchtlich abnimmt. — Carvotanaceton, Kp. 227-228°, D. 18, 0,937, n_D18 = 1,4817, Mol.-Refr. 46,20, ber. 45,92, $[a]_{578} = +59^{\circ} 8', \ [a]_{436} = +141^{\circ}. - Tetrahydrocarvon, Kp. 218-219^{\circ}, D.^{20}$ 0,904, $n_{D}^{20} = 1,4555$, Mol.-Refr. 46,25, ber. 46,22, $[\alpha]_{578} = -27^{\circ}$, $[\alpha]_{436} = -27^{\circ}$ -70° 6'. Oxim, F. 100°, $[\alpha]_{578} = -40^{\circ}$ 5', $[\alpha]_{436} = -82^{\circ}$ 5'. — Carvomenthol, dickliche Fl., Kp. 217—218°, D. 20, 0,908, $n_D^{20} = 1,4648$, Mol.-Refr. 47,49, ber. 47,55, $[a]_{578} = -24^{\circ} 6'$, $[a]_{496} = -47^{\circ} 4'$. Acetat, angenehm riechende Fl., Kp. 230 bis 231°, D.2°, 0,928, $n_{\rm D}^{20}=1,4477$, Mol.-Refr. 57,07, ber. 57,10, $[\alpha]_{578}=-27^{\circ}6'$, $[\alpha]_{438} = -52^{\circ} 4'$. Benzoat, dickliche Fl., Kp.₁₅ 185—186°, D.²⁰, 1,006, $n_{\rm p}^{20} =$ 1,509, Mol.-Refr. 77,19, ber. 76,83, $[\alpha]_{578} = -12^{\circ} 9'$, $[\alpha]_{436} = -22^{\circ} 8'$. — Die Reduktion mittels H in Ggw. von Pt führt bei einer ganzen Reihe von Ketonen u. Aldehyden zu den entsprechenden Alkoholen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 68-71. [3/7.*].) DÜSTERBEHN.

H. Malosse, Spezifisches Drehungsvermögen des Camphers in Acetonlösung. Die Bestst. ergaben, daß, während q (die Gramme Aceton in 100 g Lsg.) von 53,44 auf 98,66 steigt, das spezifische Drehungsvermögen von 50,55 bis zu einem Minimum von 48,71 (q=89,7) fällt, um dann wieder auf 50,07 (q=98,660) anzusteigen. Der Verlauf der Kurve entspricht der Formel: $\lfloor \alpha \rfloor_{\rm D} = 54,92-0,098 \, q + 0,0003 \, q^2$, wenn q von 53,44 bis etwa 55 steigt, bezw. der Formel: $\lfloor \alpha \rfloor_{\rm D} = 193,37-3,2087 \, q + 0,0178 \, q^3$, wenn q von etwa 90 auf 98,66 steigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 56—57. $\lfloor 3/7.* \rfloor$.)

A. Haller und Edouard Bauer, Über einige Ketone vom Typus des Benzyldimethylacetophenons. Die aus diesen entstehenden Trialkylessigsäuren und Trialkyläthylalkohole. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 5; C. 1909. II. 600 u. S. 150.) $\hbox{$0$-Xylyldimethylacetophenon, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus o-Xylylbromid}$ und der Na-Verb. des Isopropylphenylketons in Ggw. von A., ölige Fl., Kp. 199 bis 200°. Das o-Xylylbromid, Kp.16 108°, wird aus 1 Mol. o-Xylol und 2/3 Mol. Brom dargestellt. — m-Xylyldimethylacetophenon, aus m-Xylylbromid, ölige, stechend riechende Fl., Kp.13 1050, und der Na-Verb. des Isopropylphenylketons, Öl, Kp.12 196-197°. - p-Xylyldimethylacetophenon, aus p-Xylylbromid, F. 35°, Kp. 100°, und der Na-Verb. des Isopropylphenylketons, dickliche Fl., Kp. 18 200-202°. $p\text{-}Methoxybenzyldimethylacetophenon, $\operatorname{CH}_3O\cdot \operatorname{C}_6H_4\cdot \operatorname{CH}_2\cdot \operatorname{C}(\operatorname{CH}_3)_2\cdot \operatorname{CO}\cdot \operatorname{C}_6H_5$, aus demonstrates the substitution of the context of the context$ Chlorwasserstoffester des Anisalkohols und der Na-Verb. des Isopropylphenylketons, dickliche Fl., Kp. 15 222-224°. Der Chlorwasserstoffester des Anisalkohols wird entweder durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die äth. Lsg. des Anisalkohols bei Eiskühlung und Rektifizieren des Reaktionsprod. unter 12-13 mm Druck oder durch Einw. von Thionylchlorid auf Anisalkohol und Entfernen der letzten Spuren von SOCl2, HCl und SO2 durch Erhitzen des Prod. im Vakuum auf 60° erhalten. Durch 4-5-stdg. Erhitzen dieser Ketone mit der berechneten Menge Na-Amid

in Ggw. von Bzl. erhält man die folgenden Amide. o-Xylyldimethylacetamid, CH₃·C₆H₄·CH₂·C(CH₃)₂·CONH₂, weiße Blättchen, F. 62—63°, Kp. 188—192°, l. in Å., unl. in PAe. — m-Xylyldimethylacetamid, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 46—47°,

38*

1. in A., A. und Bzl., unl. in PAe. - p-Xylyldimethylacetamid, Nadeln, F. 85-86°, l. in Ä., A. und Bzl., unl. in PAe. - p-Methoxybenzyldimethylacetamid, CH30. CaH4. CH2. C(CH3)2. CONH2, Nadeln aus A., die Krystalläther enthalten, F. 72°, ätherfrei 99-100°, Kp.15 218-225°, fast unl. in PAe. - Durch Behandlung der Amide mit NaNO, in Ggw. von konz. HCl erhält man die entsprechenden freien SS. — o-Xylyldimethylessigsäure, CH₃·C₆H₄·CH₂·C(CH₃)₂·COOH, F. 48°, Kp.₁₆ 180 bis 181°. — m-Xylyldimethylessigsäure, Kp. 178°. — p-Xylyldimethylessigsäure, F. 53-54°, Kp. 180°. — p-Methoxybenzyldimethylessigsäure, Krystalle aus Å. + PAe., F. 52-53°.

Reduziert man die obigen Amide mit Na und absol. A., so erhält man die entsprechenden Dialkyläthylalkohole neben gewissen Mengen der entsprechenden primären Dialkyläthylamine. o-Xylyldimethyläthylalkohol, CH₃·C₄H₄·CH₂·C(CH₅)₂· CH.OH, ölige Fl., Kp., 142-143°. — m-Xylyldimethyläthylalkohol, Kp., 139-140°. - p-Xylyldimethyläthylalkohol, weiße Nadeln, F. 37°, Kp. 141°. - p-Methoxybenzyldimethyläthylalkohol, CH₃O·C_aH₄·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂OH, F. 50°. — o-Xylyldimethyläthylamin, CH₃·C₆H₄·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂·NH₂, Öl, Kp.₁₃ 129—130°, zieht aus der Luft rasch CO, an; das Chlorplatinat bildet dunkelgelbe Krystalle. - m-Xylyldimethyläthylamin, Kp. 134-135°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 21-27. [3/7.*].)

DÜSTERBEHN.

L. Marchlewski und J. Marszalek, Über die chemische Natur des Allochlorophylls. (Vorläufige Mitteilung; vgl. MALARSKI, MARCHLEWSKI, Biochem. Ztschr. 27. 253; C. 1910. II. 1226.) Das Rohchlorophyllan von Ahornblättern aus der Ukraina erwies sich sehr reich an Allochlorophyllan. Die Isolierung erfolgte nach dem früher verwendeten Verf. Die Verknüpfung des Chlorophyllans dieses Robchlorophyllans mit Zn kann infolgedessen in kürzerer Zeit bewerkstelligt werden, als es früher geschehen ist, wodurch das Allochlorophyllan nicht so lange der schädlichen Einw. des Zinkhydroxyds ausgesetzt ist. Dieses Allochlorophyllan enthielt nicht 2, sondern 3% an dem Angriff von Zinkhydroxyd widerstehenden Methoxyl. Die Verseifung ergab einen Gehalt an Phytol, und zwar 31,80%, also nicht viel weniger als die von WILLSTÄTTER (LIEBIGS Ann. 371. 1; 378. 1; C. 1910. I. 826; 1911. I. 490) als frei von Verunreinigungen angesehenen Präparate von Rohchlorophyllan. Das erklärt, warum die von WILLSTÄTTER untersuchten Chlorophyllane verschiedener Pflanzen in bezug auf Phytol konstante Zus. zeigen; es beweist aber auch, daß die Konstanz der Phytolzahl nichts für die Einheitlichkeit des Chlorophyllans aussagt. — Allochlorophyllan ist sehr veränderlich; während die Allochlorophyllansäuren, welche durch Verseifung des im Vakuum getrockneten Allochlorophyllans entstehen, in Ä. l. sind, sind die Verseifungsprodukte des bei höherer Temp. getrockneten Prod. unl. Die Allochlorophyllansäuren sind kirschrot und zeigen ein anderes spektrales Verhalten, als die Chlorophyllansäuren, welche grün, bezw. olivgrün gefärbt sind. In alkoh. Lsg. mit Zinkacetat erwärmt, vereinigt sich Allochlorophyllan mit Zn zu einem Zinkallochlorophyll, das dem früher beschriebenen Zinkehlorophyll analog ist, aber ein anderes spektrales Verhalten als dieses zeigt, nämlich ein dem Allochlorophyll entsprechendes. Auch dieses Zinkallochlorophyll kann durch Alkalien in eine dem Alkachlorophyll entsprechende Verb. übergeführt werden. Die Spaltungsprodd. beider Verseifungsprodd. unterscheiden sich aber sehr bedeutend. Allochlorophyll enthält wie Chlorophyll wahrscheinlich wenigstens zwei Carboxylgruppen, von denen eine mit Methyl, die andere mit Phytol verbunden ist. Der farbige Kern ist aber in beiden Farbstoffen verschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1705-8. 8/7. [3/6.] Krakau.) BLOCH.

William Francis Cooper und Walter Harold Nuttall, Einige Reaktionen des ω-Brommethylfurfuraldehyds. Das Br des ω-Brommethylfurfuraldehyds (rgl. Fenton, Robinson, Journ. Chem. Soc. London 95, 1334; C. 1909. II. 1057) wird in Ggw. von A. so leicht durch Äthoxyl ersetzt, daß ein Austausch gegen die Cyangruppe nicht gelang. Der hierbei entstehende ω-Äthoxymethylfurfuraldehyd, C₂H₁₀O₃, wird am besten durch Kochen von ω-Brommethylfurfuraldehyd mit absol. A. in Ggw. von CaCO₃ dargestellt; er ist ein gelbes Öl, Kp. 235-240°, Kp. 35 145°, D. 15,5 15,5 1,1096, ll. in den gewöhnlichen organischen Fll., zl. in W.; zeigt die gewöhnlichen Aldehydrkk. - Phenylhydrazon, C14H16O2N2, gelbe Nadeln aus PAe., F. 55,5 bis 56,2°. — p-Bromphenylhydrazon, Nadeln, F. 104—105° nach dem Erweichen bei 103°. - ω- Athoxymethylbrenzschleimsäure, C₈H₁₀O₄, aus ω- Äthoxymethylfurfuraldehyd beim Kochen mit W. und Ag₂O und Zers. des entstandenen Ag-Salzes, Nadeln aus CS2, F. 57,5-58,50, l. in Bzl., A., W., Ä. Ag. C3H2O4, farblose Krystallwarzen aus W., zl. in h. W. — ω-Methoxymethylbrenzschleimsäure, C₇H₈O₄, aus ω-Brommethylfurfuraldehyd beim Erhitzen mit Methylalkohol und CaCO₃ u. Oxydieren des Prod. mit Ag. O, Nadeln aus Chlf. durch PAe. abgeschieden, F. 67,5-68,5°. - Verb. C₁₁H₁₀O₄, aus ω-Brommethylfurfuraldehyd beim Erhitzen mit W. und BaCO_s, gelbe Nadeln aus CCl4, F. 111,5-112°; zeigt keine aldehydischen Eigenschaften mehr; ist vielleicht aus je 1 Mol. Brommethylfurfuraldehyd und Lävulinsäure, die aus ω-Oxymethylfurfuraldehyd hervorgehen kann, unter Austritt von H₂O u. HBr entstanden; jedenfalls erhöht ein Zusatz von Lävulinsäure die Ausbeute, dagegen entsteht die Verb. aus Oxymethylfurfuraldehyd und Lävulinsäure nicht. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1193-1200. Juni. Watford. The Cooper Lab. for Economic Research.) FRANZ.

Raphael Meldola und Harold Kuntzen, Synthesen mit Phenolderivaten, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten. Teil IV. Chinonimide; asymmetrische quaternäre Ammoniumverbindungen und asymmetrische Carbinole. Teil III: Journ. Chem. Soc. London 99. 36; C. 1911. I. 737.) Die negativen Substituenten im Benzolring der aus 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol dargestellten Benzimidazole machen den Imidazolring so beständig, daß seine Aufspaltung nach irgend einem bisher hierfür geeigneten Verf. nicht gelang. Dagegen ermöglichte diese große Beständigkeit ein genaueres Studium der Benzimidazoliumverbb. und Benzimidazolole, welche aus den Benzimidazolhalogenalkylaten (O. FISCHER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 88; C. 1907. I. 1052) erhalten werden. Hinsichtlich der Alkylierbarkeit der 4,7-Dinitro-6-oxybenzimidazole (I.) ergab sich, daß, wenn X ein Aryl ist, nur relativ schwer 1 Mol. Alkyljodid in 3 addiert wird, u. zwar CH₃J leichter als C₂H₅J; negative Substituenten in X erschweren die Anlagerung oder verhindern sie ganz. Für den Fall, daß X = C2H5 ist, konnte ein Dijodmethylat erhalten werden. Die Monojodalkylate (II.) gehen nun durch Hydrolyse in Benzimidazoliumhydroxyde (III.) über, welche unter Austritt von W. Benzimidazolone (Chinonimide) (IV.)

liefern, aus denen sie zurückerhalten werden können. Bei Einw. von Alkalien erleiden aber die Ammoniumhydroxyde eine Umlagerung in phenolische Carbinole

asymm. N und C ergeben dürften.

(V.), die kein W. abspalten und durch SS. wieder in Ammoniumverbb. zurückverwandelt werden. Der Übergang von III. und V. ist von einem Farbenumschlag von Rot in Gelbbraun begleitet, der aber bei X = p-Tolyl ausbleibt, da hier beide Formen gelbbraun sind, was jedenfalls ein interessanter Beitrag zum Zusammenhang von Farbe und Konstitution ist. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß diese Verbb. stereochemisches Interesse verdienen, da sich hier Beziehungen zwischen

Experimentelles. 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumjodid, C₁₅H₁₈O₅N₄J, aus 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-methylbenzimidazol bei 12-stdg. Erhitzen mit CH₃J auf 130°, rotbraunes Krystallpulver, das sich bei ca. 242-244° zers., kann nicht umkrystallisiert werden; löst sich bei 1-stdg. Kochen mit viel W. Aus dieser wss. Lsg. krystallisiert 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumhydroxyd, C15H14O6N4·H2O, in roten Nadeln; verliert bei 100° 2H2O unter B. des tiefroten Chinonimids (Imidazolons), C₁₅H₁₂O₅N₄, das sich bei ca. 283-285° zers.; nimmt schon an der Luft wieder W. auf. Da das Chinonimid und das Hydroxyd rot sind, und die beiden HO sich durchaus gleich verhalten, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß schon das Hydroxyd chinoide Konstitution hat, die beiden H2O wären dann molekular gebunden; es könnten aber auch die beiden N gleichzeitig fünfwertig sein. — Versucht man, Alkyläther, z. B. 4,7-Dinitro-6-äthoxy-1-phenyl-2-benzimidazol, CigH14O5N4, gelbbraune Nadeln aus A., F. 179°, durch Erhitzen mit CH_aJ in Benzimidazoliumverbb. überzuführen, so erhält man nur das 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2,3-dimethylderivat; die eingetretene Dealkylierung entspricht dem Übergang der Ammoniumverb. in das Chinonimid. Die Imidazoliumsalze entstehen aus dem Ammoniumhydroxyd oder Chinonimid u. verd. SS.; sie sind farblos, das Jodid oben dürfte nicht rein sein, und werden leicht hydrolysiert. Chlorid, C₁₅H₁₃O₅N₄Cl, mkr. Nadeln. Chloroplatinat, (C₁₅H₁₃O₅N₄Cl)₂. PtCl₄, 2H₂O, gelbbraune Tafeln. C₁₅H₁₃O₅N₄Cl·FeCl₃, mkr., gelbbraune Nadeln, ll. in k. W. C15H13O5N4·NO3, weiße Prismen. Acetat, C17H18O7N4, goldene Schuppen aus Eg., zers. sich bei 286-287° (wahrscheinlich Zers. des dissoziierten Salzes). -4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2,3-dimethylbenzimidazolol, C15H14O6N4, aus dem entsprechenden Imidazoliumhydroxyd beim Erhitzen mit verd. NaOH und Ansäuern der entstandenen Lsg., gelbbraunes Krystallpulver, zers. sich bei 281-283°, nachdem es sich anscheinend in das Imidazoliumhydroxyd umgewandelt hat, in das es auch bei langem Kochen mit W. oder besser verd. A. übergeht; ist nicht mehr basisch, sondern hat deutlich phenolische Natur, vermag aber nicht mit Alkaloiden Salze zu bilden.

4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-methyl-3-athylbenzimidazoliumhydroxyd, C18H18O6N4 aus dem Benzimidazol bei 4-stdg. Erhitzen mit C2H5J auf 130° und Auskochen des Prod. mit W., hellrote Nadeln aus W., zers. sich bei ca. 250-258°; Jodid, C16H18O5N4J, rotbraune Nadeln. — 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-methyl-3-athylbenzimidazolon, C16H14O5N4, aus dem Benzimidazoliumlıydroxyd bei 110°. - 4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-methyl-3-äthylbenzimidazolol, C18H16O6N4, aus dem Benzimidazoloniumhydroxyd beim Lösen in w. verd. NaOH u. Ansäuern der Lsg. mit HCl, gelbbraune Mikrokrystalle; wird leichter als die N-Methylverb. beim Erhitzen über die Imidazoliumform in das Imidazolon verwandelt. — 4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-tolyl-2,3dimethylbenzimidazoliumjodid, C16H15O5N4J, gelbbraune Krystallwarzen, ist gegen W. beständig; zur Umwandlung in das Hydroxyd, C18H18O8N4, löst man es in sd. verd. HCl und fällt mit NH3, gelbbraune Schuppen, zers. sich oberhalb 300°, unl. in A., swl. in sd. W., ll. in verd. Mineralsäuren; geht schon an der Luft in das Chlorid, C16H15O5N4Cl, weiße Mikrokrystalle, zers. sich bei Chinonimid über. ca. 254-256°. Pikrat, gelbliche Nadeln, F. 176°, dissoziiert leicht. - 4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-tolyl-2,3-dimethylbenzimidazolon, C16H14O5N4, kann nicht an der Luft,

sondern nur durch Auflösen in verd. HCl in die Ammoniumform zurückgebracht werden. — 4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-tolyl-2,3-dimethylbenzimidazolol, C₁₆H₁₆O₆N₄, wird aus der Lsg. des Imidazoliumhydroxyds in w. verd. NaOH durch SS. als gelbbraune Mikrokrystalle gefällt, zers. sich oberhalb 300°, ist phenolisch und nicht mehr basisch. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1283—1302. Juni. Finsbury. Technical College.)

J. Herzog und K. Budy, Über die aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin, bezw. Chinolin gebildeten quartären Ammoniumchloride. Während nach den bisherigen Angaben die Säurechloride bei Ggw. tertiärer Basen mit Hilfe von W. oder Soda in Säureanhydride übergeführt wurden, haben Vff. festgestellt, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen Ätzalkalien (bei ca. 0°) die besten Resultate liefern, z. B. beim Benzoesäurechlorid und Trimethylgallussäurechlorid. - Bei der Einw. von 1/,-n. NaOH (12,8 ccm in 110 ccm W.) auf 4 g Diphenylcarbaminpyridiniumchlorid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1831; C. 1907. II. 46) bei 0° entsteht ein Gemisch von zwei Substanzen. Die eine erwies sich als das erwartete Diphenylcarbaminsäureanhydrid, $C_{26}H_{20}O_8N_2 = (C_6H_6)_2 \cdot N \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_6)_2$; gelbe Nadeln, aus Methylalkohol, F. 121-123°; nach dem Erhitzen desselben mit alkoh. NH₃ im Rohr im sd. W. setzten sich in dem k. Teile des Rohres lange Krystalle ab, wohl diphenylcarbaminsaures Ammonium, während aus der Lsg. das Amid der Diphenylcarbaminsäure, C₁₃H₁₂ON₂ = (C₆H₅)₂N·CO·NH₂, auskrystallisierte. — Neben diesem Säureanhydrid entsteht noch ein Diphenylharnstoffderivat, C18H18O2N2 = (C8H5)2N. CO·N: CH·CH: CH·CH: CH·OH (vgl. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 339. 193; C. 1905. I. 1406 etc.), indem eine Sprengung des Pyridinkernes an der einfachen Stickstoffbindung erfolgt; es bildet aus Bzl. sehr voluminöse Nadeln vom F. 189°; zeigt neutrale Rk.; l. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Die Konstitution dieses Körpers wird dadurch bewiesen, daß er durch Kochen mit Eg. und 38% ig. HCl hydrolytisch gespalten wird in asymm. Diphenylharnstoff, (CaH5)2N.CO.NH2, und Glutaconaldehyd, OHC · CH : CH · CH : CH · OH, der als salzsaures Dianilid (vgl. ZINCKE, LIEBIGS Ann. 333. 309; C. 1904. II. 1145) identifiziert werden konnte. Da auch die Annahme, daß nicht die einfache, sondern die doppelte N-Bindung des Pyridinringes bei der Entstehung gespalten sei (vgl. König, Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 412; C. 1911. I. 1751) möglich ist, kann das Reaktionsprod. auch als ein Aldehyd, (C₆H₅)₂N·CO·NH·CH: CH·CH: CH·CHO, aufgefaßt werden.

In anderer Weise verlief die Einw. von ¹/₁-n. NaOH auf Diphenylcarbamin-chinoliniumchlorid, C₂₂H₁₂ON₂Cl (B. aus 9 Tln. Diphenylharnstoffehlorid und 20 Tln. Chinolin im Sonnenlicht; rötliche Krystalle, aus 10⁰/₀ ig. HCl, F. 135—137°; (C₂₂H₁₂N₂OCl)₂PtCl₄: gelbe Krystalle, F. 232°). Hier erwies sich die Bindung des Diphenylcarbaminradikals am N als eine festere, so daß Diphenylcarbaminsäure-anhydrid nicht entstand, und als einziges Reaktionsprod. nur C-Oxy-N-diphenylcarbamindihydrochinolin (I.), offenbar entstanden durch Umlagerung des primär ge-

$$\begin{array}{c|c} & CH \\ \hline \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \hline \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_{6}\text{H}_{5})_{s} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH \\ \text{CHO} \\ \hline \text{NH} \cdot \text{R} \end{array}$$

bildeten Chinoliniumhydroxyds in die entsprechende Pseudobase, erhalten wurde; rötlichweißes, amorphes Pulver; gibt beim Kochen mit 10% ig. HCl fast quantitativ wieder Diphenylcarbaminchinoliniumchlo-

rid. Durch Behandeln mit Methyl- und Äthylalkohol entstand der Äthyläther, $C_{24}H_{22}O_2N_2$, schwach gelbliche Nadeln, F. nach langsamem Erhitzen 190—192°, nach schnellem 195°, bezw. der Methyläther, $C_{23}H_{20}O_2N_2$, gelbliche Nadeln, F. 160 bis 162°. — Eine Oxydation der >CH-OH-Gruppe zur Ketogruppe >C:O unter B. eines Chinolons gelang nicht. — Vf. erörtert auch die Möglichkeit der Formu-

lierung vorstehend beschriebener Base als Aldehydbase (II.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1584—94. 17/6. [26/5.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) Busch.

Robert Pschorr und Gg. Knöffler, Über die Konstitution des Morphothebains II. Synthese des durch Abbau von Morphothebain erhaltenen Tetramethoxyphenanthrens. (I. vgl. Pschorr, Rettere, Liebigs Ann. 373. 55; C. 1910. I. 2112.) Vff. haben in vorliegender Arbeit das 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren synthetisch dargestellt; es erwies sich als identisch mit dem bei Abbau des Morphothebains erhaltenen Prod., wodurch die früher (l. c.) aufgestellte Formel für Morphothebain bestätigt wird. — Die Synthese beruht auf einer Verallgemeinerung der Phenanthrensynthese von Pschorr und schließt wie in den bisherigen analogen Fällen den Konstitutionsbeweis in sich.

Experimenteller Teil. Die zur Synthese nötige Dimethoxyphenylessigsäure wurde nach Erlenmeyer (Liebigs Ann. 275. 3; C. 93. I. 1017) über die Dimethoxyphenylbrenztraubensäure dargestellt. — Anhydrid der Benzoylaminodimethoxyzimtsäure, C₁₈H₁₅O₄N, B. aus Dimethoxybenzaldehyd, Hippursäure, wasserfreiem Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Nadeln, aus wss.-alkoh. Lsg., F. 1820 (korr.); unl. in W., ll. in Bzl., wl. (ca. 1:50) in sd. A. - Durch mehrstündiges Kochen des Anhydrids mit 10% ig. NaOH entsteht die Dimethoxyphenylbrenztraubensäure, die nicht isoliert zu werden braucht, sondern in ihrer alkal. Lsg. nach dem Abkühlen mit 3% ig. H,O, direkt zur 2,4-Dimethoxyessigsäure, C10H12O4, oxydiert wird; Nadeln, aus A., F. 113° (korr.); ll. in A., Methylalkohol, schwerer in A., fast unl. in W. — (α-)2,4-Dimethoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure, C₁₉H₁₉O₈N = (CH₃O)₂C₆H₃·C(COOH): CH·C₈H₂(NO₂)(CH₃O)₂, B. aus dimethoxyphenylessigsaurem Na (bei 95° im Vakuum getrocknet) und vic. o-Nitrovanillinmethyläther mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 105-110°; gelbliche Blättchen oder Tafeln, F. 232° (korr.); wl. in Ä., leichter in h. A., unl. in W. — (α-)2,4-Dimethoxyphenyl-2-amino- $3, 4-dimethoxyzimts\"{a}ure, C_{19}H_{21}O_6N = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(COOH) : CH \cdot C_6H_2 \cdot (NH_2)(CH_3O)_2,$ B. aus der Nitrosäure mit Eisensulfat und konz. wss. NH3 bei 98°; gelbe Würfel, aus 15 Tln. Methylalkohol, F. 207-208°.

3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure, C₁₀H₁₈O₆, B. aus der vorstehenden Aminosäure in Methylalkohol mit n. NaNO₂-Lsg. u. verd. H₂SO₄ u. Erwärmen auf dem Wasserbade; Blättchen, aus Methylalkohol, F. 226° (korr.); l. in ca. 40 Tlu. h. Methylalkohol. Als Nebenprod. entsteht eine Verb., die nur 3 Methoxyle enthält u. wohl dadurch entstanden ist, daß beim Ringschluß das o-ständige Methoxyl und nicht das o-ständige H-Atom in Angriff genommen wird, so daß ein sauerstoffhaltiger Siebenring entsteht. Vff. bezeichnen diese Verb. in Anlehnung an JAPP und Michie (Journ. Chem. Soc. London 83. 281. Anm. 2; C. 1903. I. S77) als 3,4,4'-Trimethoxy-2,2'-oxidostilben-α'-carbonsäure, C₁₈H₁₆O₆ (I.); farblose Prismen, aus Methylalkohol, F. 253°; l. in Methylalkohol 1:4; der Methylester, C₁₉H₁₈O₄, schm. bei 182°; unl. in Alkalien. — 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren, C₁₈H₁₆O₄, B. aus der Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure mit Eg. im Rohr bei 240°; Blättchen, aus Methylalkohol (1:10), F. 108°; dest. bei 11 mm bei 250—275°. — Beim Erhitzen der S. mit Eg. entsteht neben dem Tetramethoxyphenanthren das Lacton der 3,4,6-

Trimethoxy-8-oxyphenanthren-9-carbonsäure, C₁₈H₁₄O₅ (II.), als Hauptprod.; F. 200 bis 203°. Gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH und Methylierung des mit SS. gefällten Nd. (gelbliche Prismen, aus Methylalkohol, F. 195°) in A. mit Dimethylsulfat den Methylester der 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäure, C₂₀H₂₀O₆, den man auch neben dem Lacton durch Dest. der Carbonsäure oder durch Methylierung derselben erhält; Nadeln, aus Methylalkohol, F. 136—137°. (LIEBIGS Ann. 382. 50—61. 20/6. [22/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

0. Stark, Beziehungen zwischen Perbromiden und Bromsubstitutionsverbindungen, beobachtet am Acetylacetonharnstoff und seinem Tautomeren. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 699; 43. 1126; C. 1909. I. 1243; 1910. I. 1979.) Bei der Aufklärung der bei Bromierung des Acetylacetonharnstoffs in Chlf. in der Siedehitze neben gefärbten Bromprodd. entstehenden farblosen Bromprodd. (l. c.) ergab sich die Notwendigkeit, die früheren Verss. in größerem Maßstabe zu wiederholen. Die Formeln, die Vf. früher für das Dibromid und seine Umsetzungsprodd. mit W. und A. aufgestellt hatte, erwiesen sich bei diesen Unterss. als unhaltbar. In vorliegender Arbeit wird die Unters. über das Verhalten des Acetylacetonharnstoffs u. Dimethylketopyrimidins gegenüber Br zum Abschluß gebracht. - Obwohl die im Nachstehenden beschriebenen Perbromide nach keinem der bekannten Schemata (vgl. FRIES, LIEBIGS Ann. 346. 128; C. 1906. I. 1876) konstituiert sind, sondern in ihnen das Br direkt an N oder O addiert ist, hat Vf. doch auf sie den Namen Perbromide angewandt, da sie die lockere Addition des Br mit den Perbromiden gemeinsam haben und dies auch bei analogen Körpern, z. B. den Bromadditionsprodd. von Pyridin und Chinolin bereits allgemein geschieht.

Dibromperbromid des Acetylacetonharnstoffs, (C₈H₈ON₂)Br₂ (I.), B. aus 10 g wasserfreiem, gelben Acetylacetonharnstoff in 100 ccm Chlf. mit 12,8 g Br in 200 ccm absol. Chlf. oder aus 3,1 g Acetylacetonharnstoff in 40 ccm dest. HBr mit 4 g Br in 10 ccm dest. HBr; gelbe bis orangegelbe Nädelchen, verfärbt sich von 160° an, ist bei rascher Temperatursteigerung bei 300° schwarz, aber noch nicht bei 350° geschm. (vgl. auch l. c.). - In Berührung mit W. wird das Dibromid farblos und geht in Lsg., vollständig aber nur, wenn die Umsetzung sofort nach der Darst. und mit einer größeren Menge W. erfolgt; hierbei entsteht HBr und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin; je weniger W. man verwendet, um so größer ist dann die Menge des auch bei späterem Zusatz von viel W. unl. Anteils; dieser unl. Anteil wurde als die schon von Evans (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 494; C. 94. I. 72) erhaltene Dibromdioxyverb. erkannt, für die Vf. die Konstitution eines 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidins (XIV.) nachgewiesen hat, während die wss. Lsg. Monobromsubstitutionsprod. u. bromwasserstoffsaures Salz des Acetylacetonharnstoffs enthält. - Dibromperbromid des 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins, (CoH8ONo)Bro (II.), B. aus wasserfreiem, farblosen Dimethylketopyrimidin (10 g) in 100 ccm trockenem Chlf. wie oben; fürbt sich von 160° an grau, ist bei 360° schwarz, aber nicht geschm. Gibt bei der Behandlung mit W. dieselben Umsetzungsprodd. wie I., beim Aufbewahren wird es jedoch rascher farblos als I., indem sich wie dort ein Monobromsubstitutionsprod. bildet und daneben ein Pentabromid und bromwasserstoffsaures Salz. - Zur Darst. von wasserfreiem, farblosem Dimethylketopyrimidin wurde wasserfreier Acetylacetonharnstoff (Nädelchen, aus Aceton, F. 200°) in absol. A. mit Na in absol. A. versetzt und in die alkoh. Suspension des Na-Salzes CO. eingeleitet; farblose Nädelchen, F. 200°.

Tetrabromperbromid des Acetylacetonharnstoffs, (C₆H₈ON₂)Br₄, B. aus 9 g Acetylacetonharnstoff in 100 ccm dest. HBr mit 26 g Br bei 12-stdg. Stehen; mikroskopische Nadeln, verfärbt sich von 150—160° an, ist bei 200° schon sehr dunkel, bei 220° völlig schwarz; raucht stark an der Luft. Bei der Umsetzung mit W. liefern 25 g

2 Tage im Kaliexsiccator getrocknetes Perbromid: 8 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin; in der Lsg. waren HBr und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin nachweisbar. Bei Verwendung von 4 Bromatomen in Chlf.-Lsg. entstand nach 24-stdg. Stehen ein Körper, der mit dem beschriebenen große Ähnlichkeit hatte; allein zeigte die Umsetzung mit W., bei der neben Dibromdihydroxylkörper und Monobromsubstitutionsprod. nicht unbeträchtliche Mengen Pentabromid isoliert wurden, dessen B. nur bei Ausschluß von W. erfolgt, daß bereits Nebenreaktionen eingesetzt hatten. - Bei einer Wiederholung des früher (l. c.) beschriebenen Vers. zur Darst. des Monobromhydroxylkörpers des Acetylacetonharnstoffs in Eg. ergab sich, daß dieser früher als Monobromhydroxylverb. aufgefaßte Körper im wesentlichen aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Acetylacetonharnstoffs bestand, dem Dibromdihydroxylverb. beigemengt war. Der früher als Bromäthoxylverbindung beschriebene Körper erwies sich gleichfalls als bromwasserstoffsaurer Acetylacetonharnstoff. Das aus Acetylacetonharnstoff in h. Eg. mit konz. HBr dargestellte bromwasserstoffsaure Salz des Acetylacetonharnstoffs bildet weiße Nädelchen, balkenförmige Prismen u. Mk., aus A., verfärbt sich von 240-250°, sintert bei ca. 330° und zers. sich bei 345° unter Aufblähen.

Bei der Einw. von 400 ccm einer Natriumhypobromitlsg. (erhalten durch langsame Zugabe von 32 g Br zu einer mit Eis gekühlten Lsg. von 34 g NaOH in

500 ccm W.) auf 10 g Acetylacetonharnstoff in 80 ccm W. in der Kälte entsteht das Natriumsalz des 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidins, CaHaON2BrNa (IV.); weiße Nädelchen, aus W., verfärbt sich von 325° an, zers. sich lebhaft bei 336 bis 338°. — Durch 1—2-stdg. Kochen von 5 g Na-Salz in 100 ccm W. mit 3 ccm Eg. entsteht der Monobromacetylacetonharnstoff, C.H.ON2Br (V.); gelbe Prismen, aus verd. Essigsäure, verfärbt sich von 220-222°, zers. sich ziemlich scharf bei 228 bis 231°. — Wurden 5 g obigen Na-Salzes mit wenig W. unter Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit verd. Essigsäure versetzt, bis die Lsg. eben sauer reagierte, entstand nach dem Erhitzen zum Sieden farbloses 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, CoH7ON2Br (VI.); weiße Prismen, aus W., Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunktserscheinungen waren dieselben wie die der gelben Modifikation V. - Beim Lösen der gelben Modifikation V. in wenig sd. W. und Versetzen mit 3-4 Tropfen konz. NH, wurde sie in die farblose Modifikation VI. übergeführt, die ihrerseits durch längeres Erhitzen mit verd. Essigsäure in das gelbe Prod. V. übergeht. — Das weiße Monobromderivat VI. gibt in absol. A. mit konz. HNO, in einer Kältemischung das farblose Mononitrat, (C,H,ON,Br)HNO, (VII.); weiße Nädelchen, beginnt sich von 160° an zu verfärben und ist bei 200° völlig schwarz, ohne geschmolzen zu sein. — Ein Dinitrat, (CeH7ON2Br)·(HNO3)2. 3H₂O (VIII.), entsteht aus gelbem oder weißem Monobromsubstitutionsprod. beim Lösen in 2/1-n. HNO3 unter gelindem Erwärmen; rötlichgelbe, scheinbar Pyramidenflächen zeigende Krystalle, verwittert rasch im Vakuumexsiccator über Kali, langsam an der Luft; verliert bei 100° unter Zusammensintern das Krystallwasser, wird dann wieder fest, färbt sich von 160° an dunkel und verpufft unter lebhafter Explosion bei 196-197°.

Dibromperbromid des Monobromacetylacetonharnstoff's, (C, H, ON, Br)Br, (IX.), B. aus V. oder VI. (1 g) in 50 ccm dest. HBr mit 0,8 g Br in 10 ccm dest. HBr oder aus V. in trockenem Chlf. mit 0,8 g Br in Chlf.; chromgelbe Nädelchen, wird von 160° an rasch dunkler, war bei 180° braunschwarz, bei 200° schwarz, ohne geschm. zu sein; gibt (0,6 g) bei der Umsetzung mit W. 0,4 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin und Spuren von 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, bezw. Monobromacetylacetonharnstoff. - Dibromperbromid des 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidins, (C6H7ON2Br)Br2 (X.), B. aus VI. in trockenem Chlf. mit Br unter Eiskühlung; gelber Körper, der beim Aufbewahren rasch heller wurde; 0,6 g geben beim Verreiben mit W. 0,4 g Dibromhydroxylkörper; bei Zimmertemp. geht das Perbromid ziemlich rasch in einen farblosen Körper über, ohne daß HBr-Entw. zu bemerken ist. Für den Übergang des Perbromids X. in einen farblosen Körper nimmt Vf. an, daß es sich dabei in das 4,6-Dimethyl-5-dibrom-6-brom-2-ketopyrimidin, C₆H₇ON₂Br₉ (XI.) umlagert; das man direkt aus VI. in trocknem Chlf. bei 30 bis 40° mit Br erhält (neben XII. und Pentabromid); farblose Nädelchen, wird bei 220-240° grau, dann rasch dunkler, ist bei 300° völlig schwarz, aber noch nicht geschm.; läßt sich nicht umkrystallisieren. Beim Erhitzen mit Chlf. geht es unter Abgabe von HBr und B. von Dibromacetylacetonharnstoff, CoHeON2Br2 (XII.), in Lsg. Bei der Umsetzung des Tribromids XI. mit W. entsteht neben Dibromdihydroxylkörper und bromwasserstoffsaurem Salz des Monobromacetylacetonhamstoffs (weiße Nadeln, aus Methylalkohol, färbt sich von 180° an, wird von 250° an rasch dunkler, ist bei 300° schwarz, ohne geschm. zu sein) derselbe Dibromacetylacetonharnstoff; Nädelchen, u. Mk., aus Chlf., färbt sich von 140-150° an dunkler, ist bei 160° schwarz und zersetzt sich bei 160-170° unter Aufblähen. Der Körper XII. ist als Grundkörper der Dibromdihydroxylverb. XIV. aufzufassen, die sich theoretisch durch Hydratation von ihm ableitet; diese verläuft aber glatt nur in statu nascendi des Dibromsubstitutionsprod.; sie fällt aus der wss. Lsg. des Monobromsubstitutionsprod. V. auf Zugabe von Br momentan und quantitativ aus.

Weil XII. in k. W. fast unl. ist, desgleichen XIV., kann eine nachträgliche Hydratation scheinbar nicht erzielt werden. Erwärmen mit W. etc. führt zur B. eines rotvioletten Körpers, in den auch XIV. beim Erwärmen mit W. oder längerem Stehen mit W. oder Erhitzen auf 100° übergeht. Aus der B. von XII. aus X. durch W., ohne Eintreten der Hydratation (die Entstehung von XIV., s. o., ist noch nicht umgelagertem Perbromid zu verdanken), scheint hervorzugehen, daß die Möglichkeit der Hydratation zeitlich an den Moment der Substitution des zweiten Methylenwasserstoffs durch Br (vgl. V.) gebunden ist. — Tetrabromperbromid des Monobromacetylacetonharnstoffs, (C₆H₇ON₂Br)Br₄ (XIII.), B. aus V. in dest. HBr mit 2 Mol. Br beim Stehen in der Kälte; rote Nädelchen, wird von 160° an rasch dunkler, ist bei 200° schwarz, ohne völlig geschmolzen zu sein; raucht auch nach 3-stdg. Stehen über Natronkalk und P₂O₅ stark und riecht intensiv nach Br; gibt bei der Umsetzung mit W. quantitativ den Dibromdihydroxylkörper XIV.

Während EVANS (l. c.) in dem durch Bromieren des Acetylacetonharnstoffs in wss. Lsg. erhaltenen Dibromdihydroxylkörper, dem Vf. auch unter den Umsetzungsprodd. der Perbromide mit W. ständig begegnet ist, die Br-Atome an N gebunden annimmt, gibt Vf. ihm die Konstitution eines 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidins (XIV.): Wird die Verb. nämlich mit 4 Mol. wss. NaOH zusammengebracht, so geht sie unter B. eines Na-Salzes spielend in Lsg.; nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung lebhafte Rk. ein, bei Verwendung von w., nicht zu verd. NaOH sofort; bei der stattgefundenen Hydrolyse zerfällt das Mol. weitgehend; als Spaltprodd. konnten HBr, CO2, NH2, Milchsäure und Essigsäure nachgewiesen werden. Behandelt man die Dibromdihydroxylverb. nur mit 2 Mol. NaOH, so geht sie zunächst in Lsg.; dann scheidet sich die Hälfte davon unter Erwärmung wieder ab, indem sie aus ihrem Na-Salz durch den HBr, der durch die Hydrolyse der anderen Hälfte der Verb. entsteht, in Freiheit gesetzt wird. Der Dibromdihydroxylkörper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln äußerst wl.; in A., Methylalkohol bei Siedetemp. ca. 1:100; Umkrystallisieren ist aber mit Verlusten verbunden, da hierbei ein rotvioletter, in glänzenden Spießen krystallisierender Farbstoff entsteht, der schon oben erwähnt wurde. Durch geringe Mengen CS, wird der Körper in eine gelatinöse M. verwandelt, die aber auf Zusatz anderer Lösungsmittel wieder krystallisiert; die Verb. wird bei 120-140° grau, ist bei 160° schwarz, ohne geschmolzen zu sein; beim längeren Erhitzen auf 100° färbt sie sich auch sehr langsam schwarz.

Bei der Bromierung des Acetylacetonharnstoffs mit überschüssigem Br (5 Mol.) in Chlf.-Lsg. bei Siedehitze (nach Verss. von P. Horrmann) entsteht ein Gemisch von Heptabromid, Pentabromid, Dibromdihydroxylkörper u. Monobromsubstitutionsprod. Für das Pentabromid hält Vf. die Konstitution eines Pentabrom-4,6-dimethyl-2-ketohydropyrimidins, C. H. ON, Br. (XV.) für am wahrscheinlichsten; schwach gelbe, fast farblose Prismen, aus Chlf. und Bzl., F. 183-184°, nach einiger Zeit plötzliche, stürmische Zers. unter Aufschäumen und Schwarzfärbung; sll. in A., Methylalkohol, Eg., Aceton, Chlf., l. in Bzl., Essigüther, CS2, unl. in W.; bleibt beim Kochen mit W. unverändert; es bildet ein Na-Salz (Nadeln), das neutral reagiert u. von Essigsäure, aber nicht von CO2 zers. wird. Beim Einleiten von HBr in die Lsg. des Pentabromids in Chlf. entsteht ein HBr-Additionsprod., dessen Existenz von einer bestimmten HBr-Konzentration abhängig ist, und dem wohl Formel XVI. zukommt; gelb, krystallinisch; zerfällt schon beim Abfiltrieren unter rapider Abgabe von HBr. - Das Heptabromid erwies sich als Dibromperbromid des Pentabrom-4,6-dimethyl-2-ketohydropyrimidins, (CoH7ON2Br5)Br2; es läßt sich auch aus dem Pentabromid mit Br in Chlf. erhalten und geht andererseits durch Lösen in wenig, h., absol. A. oder durch Behandeln mit Eg. und W. in das Pentabromid über; es läßt sich aus sd. Bzl. nur teilweise unverändert umkrystallisieren, und geht dabei

zum Teil in das Pentabromid über; gelbe Nadeln, zers. sich sehr unscharf zwischen 155—170°; gibt auch in trockner Luft Br ab. Für den Ort der Addition der zwei Bromatome kommt außer den 5 Bromatomen auch noch der Carbonylsauerstoff in Betracht. — Bezüglich einer Übersicht über den genetischen Zusammenhang der Bromierungsprodd. sei auf die Tabelle des Originals verwiesen. (LIEBIGS Ann. 381. 143—99. 24/5. [12/3.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.)

Marston Taylor Bogert, Roß Aiken Gortner und Carl Gustave Amend, Untersuchungen über Chinazoline. (27. Mitteilung.) Die Synthese von 3-Aminoaryl-4-chinazolonen aus Acylanthranilen und aromatischen Diaminen. (26. Mitteilung vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1654; C. 1911. I. 326.) Die Kondensation aromatischer Diamine mit Acylanthranilen zu Aminochinazolonen erfolgt im Gegensatz zu einer Mitteilung von Klaber (Diss. Columbia 1907) leicht u. quantitativ. Die entstehenden Verbb. sind krystallinische, feste Körper, swl. in W. und wss. verd. Alkalien, l. in verd. Mineralsäuren und mehr oder weniger l. in 95% ig. A. Sie können im allgemeinen farblos erhalten werden, färben sich aber beim Stehen dunkel. Diazotiert geben die primären Aminochinazolone Diazo- oder Tetraazosalze, die zu brauchbaren Azofarbstoffen kuppeln. — Benzoylanthranile kondensieren sich nicht zu Aminoarylchinazolonen, sondern bilden Diehinazolylverbb.:

$$\begin{array}{c} \text{N-COR} \\ \text{2} \\ \text{CO} \end{array} + \text{H}_{2} \text{NArNH}_{2} = \begin{array}{c} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CR} \\ \text{N-Ar-N} \\ \\ \text{O} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} + 2 \text{H}_{2} \text{O}. \end{array}$$

Acetanthranil, selbst in großem Überschuß, liefert wenig oder gar keine Dichinazolylverbb.

Experimentelles. I. Darst. der Anthranile. Zur Darst. von Acetanthranil erhitzt man Anthranilsäure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 120–130", so daß die gebildete Essigsäure stets unmittelbar abdest. Aus der eingedampften Lsg. krystallisiert beim Erkalten die S. in $80-90^{\circ}/_{\circ}$ ig. Ausbeute. — Benzoylanthranol bildet sich beim Kochen von Benzoylanthranilsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. F. 124,5° (korr.), aus Essigsäureanhydrid. — m-Nitrobenzoylanthranilsäure, $C_{14}H_{10}O_{5}N_{2}$ — $COOH^{1}C_{8}H_{4}^{2}NHCOC_{8}H_{4}NO_{2}^{m}$. Aus anthranilsaurem Na und m-Nitrobenzoylanthranilsäure, $C_{14}H_{10}O_{5}N_{2}$, bildet sich wie die m-Nitroverb., fast farblose Nadeln (aus A.), F. 235,5° (korr.), leichter l. in A. als die m-Verb., explodiert bei plötzlichem Erhitzen. — m-Nitrobenzoylanthranil, $C_{14}H_{8}O_{4}N_{2}$ — m-Nitrobenzoylanthranil, $C_{14}H_{8}O_{4}N_{2}$

COC₆H₄NCOC₆H₄NO₂^m, aus m-Nitrobenzoylanthranilsäure und Essigsäureanhydrid. Farblose oder cremefarbene Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), F. 167—168° (korr.), wird durch h. verd. HCl, aber nur schwer durch W. hydrolysiert. — p-Nitrobenzoylanthranil, C₁₄H₈O₄N₂, B. wie die m-Verb., hellgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid), F. 207° (korr.), wird durch verd. HCl, nicht durch W. hydrolysiert.

II. Kondensationen mit Acetanthranil. 2-Methyl-3-(m-aminophenyl)-4-chinazolon, C₁₅H₁₃ON₃ = CH₃C: NC₆H₄CONC₆H₄NH₂^m, aus m-Phenylendiamin und Acetanthranil in W. oder beim Zusammenschmelzen. Krystalle (aus verd. A.), F. 210° (korr.), wl. in W., ll. in 95°/o ig. A. u. in verd. HCl; läßt sich diazotieren. Beim Kochen der Diazolsg. mit W. entsteht eine gelbe, in W. wl., in Alkalien tiefrot l. M., die sich nicht reinigen ließ. — 2-Methyl-3-(p-aminophenyl)-4-chinazolon, C₁₅H₁₃ON₃, B. wie die m-Verb. Platten (aus A.), F. 220° (korr.), wl. in W. und in

verd. Alkalien, ll. in 95% ig. A. und verd. HCl. — Bei der Darst. entsteht bisweilen in geringer Menge 3,3'-p-Phenylenbis-(2-methyl-4-chinazolon), C34H18O2N4 = CH, C: NC, H, CON'C, H, ANCOC, H, N: CCH, farblose, mkr. Krystalle (aus viel h. A.), F. über 300°, unl. in W., wl. in A. - 2-Methyl-3-(m-aminotolyl)-4-chinazolon, $C_{14}H_{15}ON_{9} = CH_{9}C : NC_{6}H_{4}CONC_{6}H_{8}(NH_{9})^{9}(CH_{9})^{2}$ oder 4, aus Acetanthranil und 2,4-Diaminotoluol, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 131,4° (korr.). — Erhitzt man das Gemisch der Ausgangsmaterialien nur zum Schm., so entsteht Acetanthranilsäurem-aminotoluidid, $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3CONH)^1C_6H_4^2CONHC_6H_3(NH_2)^3(CH_3)^2$ oder 4, farblose Nadeln (aus A.), F. 137-1380 (korr.), unl. in W., Il. in A. - 2-Methyl-3-(p-aminotolyl)-4-chinazolon, C16H15ON2 = CH3C: NC6H4CONC6H3(NH2)4(CH3)2 oder 3, B. wie die der m-Aminotolylverb. aus 2,5-Diaminotoluol, kleine Krystalle, F. 169° (korr.).—2-Methyl-3-(4'-aminodiphenyl)-4-chinazolon, C31H17ON3=(CH3C: NC6H4CON)4 C6H4 C6H4(NH2)4, aus Acetanthranil u. Benzidin, gelbes Pulver, F. 282-2830 (korr.), zl. in 95% ig. A., swl. in W., l. in verd. HCl. — 2-Methyl-3-(4'-aminoditolyl)-4chinazolon, $C_{33}H_{21}ON_3 = (CH_3C: NC_6H_4CON)^4C_6H_3(CH_3)^9 \cdot C_6H_3(CH_3)^9 \cdot (NH_2)^4$, aus o-Toluidin und Acetanthranil, farbloses Pulver, F. 80-810 (korr.), wl. in W., ll. in 95% ig. A. und verd. HCl. - 2-Methyl-3-(4'-aminoäthoxydiphenyl)-4-chinazolon:

 $C_{23}H_{21}O_2N_3 = (CH_3C:NC_6H_4CON)^4C_6H_3(OC_2H_5)^3 \cdot C_8H_4(NH_2)^{4'}$ oder:

(CH₃C: NC₆H₄CON)⁴C₆H₄·C₆H₃(OC₂H₅)^{3'}(NH₂)^{4'}, aus Äthoxybenzoin u. Acetanthranil beim Schm., bräunliches Pulver, F. 86–87° (korr.), swl. in W., ll. in 95°/₀ ig. A. und in verd. HCl. — 2-Methyl-3-(4'-aminodianisyl)-4-chinazolon, C₂₃H₂₁O₃N₃ = (CH₃C: NC₆H₄CON)⁴C₈H₃(OCH₃)³·C₈H₃(OCH₃)^{3'}(NH₂)^{4'}, aus o-Dianisidin und Acetanthranil, helle, rasch dunkel werdende Krystalle, F. 72–73° (korr.), ll. mit dunkler Farbe in A. und verd. Mineralsäuren, unl. in W.

III. Kondensationen mit substituierten Acetanthranilen. 2-Methyl-6-brom-3-(p-aminodiphenyl)-4-chinazolon, C21H16ON3Br = CH3C: NC6H3BrCONC6H4. C₈H₄(NH₂)4, aus Benzidin u. 5-Bromacetanthranil, hellbraunes Pulver, F. 198-1990 (korr.), unl. in W. und wss. Alkalien, wl. in verd. HCl. Diazotiert sich leicht, die Diazoniumsalze sind wl. - 2 - Methyl - 6 - nitro - 3 - (p-aminophenyl) - 4 - chinazolon, $C_{15}H_{12}O_3N_4 = CH_3C : NC_8H_3(NO_9)CON \cdot C_8H_4(NH_2)^4$, aus 5-Nitroacetanthranil und p-Phenylendiamin, dunkelbraunes Pulver, F. 259-260° (korr.), unter Zers., Il. in A. und in verdünnter HCl. - 2-Methyl-6-acetamino-3-(p-aminophenyl)-4-chinazolon, C₁₇H₁₆O₂N₄ == CH₃C: NC₆H₃(NHCOCH₃)CONC₆H₄NH₂, aus 5-Acetaminoacetanthranil und p-Phenylendiamin, purpurfarbener Nd. aus salzsaurer Lsg. mit NaOH, sintert bei 170-175° und schm. bei ca. 280° (unkorr.). - 2-Methyl-7-acetamino-3-(m-aminophenyl)-4-chinazolon, C17H16O2N4, aus 4-Acetaminoacetanthranil u. m-Phenylendiamin, amorph, farblos, F. über 310° (korr.). — 2-Methyl-7-acetamino-3-(p-aminophenyl)-4-chinazolon, C17H16O2N4, aus 4-Acetaminoacetanthranil und p-Phenylendiamin, dunkel purpurblaues Pulver, F. über 360°, wl. in k. W., ll. in 95°/0 ig. A., l. in verd. Mineralsäuren, wl. in verd. wss. Alkalien. Stark triboelektrisch. - 2-Methyl-7amino-3-(p-aminophenyl-)4-chinazolon, C15H14ON4, aus der 7-Acetylverb. beim Kochen mit HCl, dunkelblaue Krystalle, F. 287° (korr.). Löslichkeitsverhältnisse wie die Acetylverb. — 2-Methyl - 7 - acetamino - 3 - aminotolyl - 4 - chinazolon, C18H18O2N4 = CH3C: NC6H3(NHCOCH3)CONC6H3(NH2)3(CH3)2 oder 4, aus 4-Acetaminoacetanthranil und 2,4-Diaminotoluol bei 100-115°, hellbraun, F. 290° (korr.). Essigsäureanhydrid gibt ein Prod. vom F. 268,5° (korr.), farblose Krystalle (aus A.). — 2-Methyl-7amino-3-aminotolyl-4-chinazolon, $C_{16}H_{16}ON_4$. Durch Verseifung der 7-Acetylverb., F. 262° (korr.). — 2-Methyl-7-acetamino-3-(4'-aminodiphenyl-)4-chinazolon, $C_{23}H_{20}O_2N_4$

= $CH_s\dot{C}: NC_8H_s(NHCOCH_8)CO\dot{N}C_8H_4\cdot C_8H_4(NH_2)^{4'}$, aus 4-Acetaminoacetanthranil und Benzidin, F. 296—297° (korr.). — Daneben entsteht ein in HCl unl. Produkt vom F. 256° (korr.) unter Zers., wahrscheinlich die Dichinazolylverb.

2-Methyl-7-acetamino-3-(4'-aminoditolyl-)4-chinazolon:

 $\begin{array}{llll} & C_{25}H_{24}O_2N_4 &= [CH_3\dot{C}:NC_6H_3(NHCOCH_3)CO\dot{N}]^4C_6H_3(CH_3)^3\cdot C_6H_3(CH_5)^{8'}(NH_2)^{4'}\\ & \text{aus } 4\text{-Acetaminoacetanthranil und o-Tolidin bei } 150^\circ \text{ hellbraunes Pulver (aus } A.),\\ & F. 95^\circ, & \text{zers. sich bei } 120-125^\circ. & -2\text{-}Methyl\text{-}7-acetamino\text{-}3-(\ddot{a}thoxy\text{-}4'-diphenyl\text{-})4\text{-}chinazolon,}\\ & C_{25}H_{24}O_3N_4 &= CH_3\dot{C}:NC_6H_3(NHCOCH_3)CONC_6H_3(OC_2H_5)^3\cdot C_6H_4(NH_2)^{4'}\\ & \text{oder } CH_3\dot{C}:NC_6H_3(NHCOCH_3)CONC_6H_4\cdot C_6H_3(OC_2H_5)^{9'}(NH_2)^{4'}, & \text{aus } 4\text{-}Aminoacetanthranil u. \ddot{A}thoxybenzidin bei 150^\circ, & F. 105-110^\circ, & Zers. 120-125^\circ. & -2\text{-}Methyl\text{-}7-acetamino-3-(4-aminodianisyl-)4-chinazolon:} \end{array}$

 $C_{25}H_{24}O_4N_4 = CH_5\dot{C}: NC_6H_3(NHCOCH_3)CONC_6H_3(OCH_3)^3 \cdot C_6H_3(OCH_3)^3/(NH_2)^4$, aus 4-Acetaminoacetanthranil und Di-o-anisidin bei 140°, F. ca. 144°. — Essig-säureanhydrid gibt scheinbar eine *Tetraacetylverb.*, $C_{31}H_{35}O_7N_7$, F. 239° (korr.).

IV. Kondensationen mit Benzoylanthranilen. Beim Kochen von Benzoylanthranil mit starkem $\mathrm{NH_3}$ scheint ein sekundäres Amid, $(\mathrm{C_0H_5CONHC_0H_4CO})_2$ NH, zu entstehen, farblose Krystalle (aus A.), sintert bei 108° (korr.), schm. zu einer trüben Fl. bei 118° (korr.), Klärung bei etwas höherer Temp. Beim Kochen mit KOH entsteht 2-Phenyl-4-chinazolon. — Aus Benzoylanthranil und p-Phenetidin entstehen farblose Krystalle, F. 213° (korr.), swl. in A. — Benzoylanthranile u. aromatische Diamine geben keine Aminochinazolone. Die Nitrobenzoylanthranile scheinen Dichinazolylverbb. zu liefern. — 3,3'-m-Phenylen-bis-(2-m-nitrophenyl-)4-

chinazolon, $C_{34}H_{20}O_6N_6 = (NO_2C_6H_4\dot{C}:NC_6H_4CO\dot{N})^1C_6H_4(\dot{N}COC_6H_4N:\dot{C}C_6H_4NO_2)^3$, aus Nitrobenzoylanthranil u. m-Phenylendiamin, gelbes Pulver, dunkelt u. sintert bei 180°, F. 226°, unl. in W., A., Essigester, Bzl. — 3,3'-m-Phenylen-bis-(2-p-nitrophenyl-4-chinazolon), B. wie die m-Nitroverb., gelbes, unl. Pulver, F. 207°. Wird beim Kochen mit HCl weiß, ohne sich zu lösen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 949—62. Juni. Columbia Univ. HAVEMEYER Hall. Org. Lab.) PINNER.

Friedrich Wilhelm Strauch, Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. XII. Mitteilung. Die Monoaminosäuren aus dem Leim der indischen Tussahseide. (XI. Mitteilung vgl. Suwa, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 275; C. 1910. II. 1484.) Der Leim aus der indischen Tussah (vgl. Abderhalden, Spack, Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 131; C. 1909. II. 1666) zeigte einen auffallend hohen Aschengehalt (durchschnittlich $25^{\circ}/_{o}$). Offenbar war die Seide beschwert worden, ehe sie in den Handel kam. In der Asche fand sich auch Cu in ganz erheblicher Menge. Auf 100 g aschefreie, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurden bei üblicher Verarbeitung gefunden:

Glykokoll		and		1,5	Serin	0	5,4	Phenylalanin 0,3	
Alanin.				9,8	Asparaginsäure		2,8	Tyrosin 1,0	
Leucin	-			4,8	Glutaminsäure.		1,8	Prolin 3,0	

(Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 365-66. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

KEMPE.

Emil Abderhalden und Bernhard Landau, Über die Zusammensetzung des Gespinstes von Oeceticus platensis (Berg). Das Gespinst von Oeceticus platensis aus der Familie der Psychiden enthielt 12,56°/₀ N, 10°/₀ H₂O und 17,36°/₀ Asche, in der SiO₂, Fe, Ca, Na, K u. Mg nachgewiesen wurden. Aus 100 g aschefreiem, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Gespinst wurden nach der Hydrolyse erhalten:

Glykokoll .	S.	27,1	g	Asparaginsäure .	0,25 g	Phenylalanin.			1,8 g
Alanin		18,8	g	Glutaminsäure	2,35 g	Prolin	10	B	3,2 g
Leucin					Limit Ha	and the State of State of			

Vff. untersuchten noch die Gespinste einiger Spinnenarten. Alle gaben die MILLONsche Rk. Aus dem Gespinst der Kreuzspinne konnten nach der Hydrolyse Tyrosin u. Glykokoll gewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 443—48. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

Emil Abderhalden und Bernhard Landau, Zur Kenntnis der Monoaminosäuren der Barten des Nordwales. Das Material enthielt 13,3% W., 1,03% Asche und 15,47%. N. In der Asche konnten Na, Spuren von K, Ca und P₂O₆ nachgewiesen werden. Die Ausbeute an den einzelnen Aminosäuren, auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet, betrug:

Glykokoll	0,68%	Asparaginsäure	2,5 %	Prolin			2,10%
Alanin	5,79%	Glutaminsäure	8,87%	Cystin			4,15%
Valin	7,87%	Phenylalanin .	0,31%	Serin .			1,0 %
Leucin	2,65 %	Tyrosin	5,66%	months.			

Tryptophan konnte mit der Glyoxylsäurerk. nachgewiesen werden. Die Best. von Glutaminsäure, Tyrosin u. Cystin erfolgte nach Hydrolyse mit H₂SO₄, die der übrigen Aminosäuren nach Hydrolyse mit HCl. — Die Trennung von Tyrosin und Cystin geschah dadurch, daß das Gemisch in 10°/oig. NH₃ gel. und Eg. zugesetzt wurde, bis Abscheidung von Krystallen eintrat. Auffallenderweise fiel dabei zuerst reines Tyrosin aus, dessen Gesamtmenge vor dem Cystin isoliert wurde.

Bei Anwendung der Estermethode bezeichnen Vff. es als vorteilhaft, nach Extraktion der durch NaOH u. K₂CO₃ in Freiheit gesetzten Ester mit Ä. den Rückstand noch mit Chlf. zu extrahieren. — Die Trennung von Leucin und Valin gelang durch einfache Krystallisation. Die Trennung mit Hilfe der Bleisalze nach Levene u. Slyke (Journ. of Biol. Chem. 6. 391; C. 1909. II. 1754) ist, wie Verss. mit reinem l-Leucin und d-Valin zeigten, zwar nicht quantitativ, dürfte aber gute Dienste leisten, wenn es nicht gelingt, Valin durch einfache Krystallisation zu gewinnen. Zur Darst. von Valin eignet sich das Fischbein besonders als Ausgangsmaterial. — Mit Vorteil bedienten sich Vff. der von Levene (Journ. of Biol. Chem. 1. 413; C. 1906. I. 1779) angegebenen Methode zur Abscheidung des Glykokolls als Pikrat, ohne jedoch damit höhere Ausbeuten zu erzielen als mit der Estermethode. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 455—65. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

V. Henriques und J. K. Gjaldbäk, Untersuchungen über die Plasteinbildung. (Vgl. Sawjalow, Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 119; C. 1908. I. 654.) Bei der Plasteinbildung nimmt der formoltitrierbare N ab, der mit Gerbsäure fällbare N zu. Danach ist mit der B. des Plasteins ein synthetischer Prozeß verbunden, der zwischen 5 u. 70° verläuft. Zu den meisten ihrer Verss. benutzten Vff. Wittesches Pepton und Chymosin oder Pepsin. Die Plasteinbildung ist abhängig von der Wasserstofionenkonzentration. Am stärksten ist sie in ½-n. HCl. Die Abnahme an formol-

titrierbarem N ist am größten bei Verwendung von pepsinverdautem Ausgangsmaterial. Zur Plasteinbildung werden die kompliziertest gebauten Stoffe verwendet, da das Plastein weniger und das Filtrat mehr formoltitrierbaren N enthält als der ursprüngliche Stoff. Die Plasteinbildung kann von einer Gelatinierung begleitet sein. Diese tritt aber bei Verwendung stark abgebauter Stoffe meist nicht ein. Die verschiedenen Plasteinpräparate sind nicht identisch. Sie enthalten verschiedene Mengen formoltitrierbaren N (8,8—12,9% des Total-N). Je stärker abgebaut der zur Plasteinbildung verwendete Stoff gewesen ist, desto mehr formoltitrierbaren N enthält auch das gebildete Plastein. — Zum Vergleich führten Vff. die Formoltitrierung für eine Reihe von Proteinen aus. Es enthielten an formoltitrierbarem N in % des Gesamt-N:

Edestin gel. in gesättigter NaCl-Lsg.	2,8	Fibrinogenglobulin von Pferdeblut	5,3
Trockenes Hühnereiweiß	6,1	Serumglobulin von Pferdeblut	6,8
Alkal. Caseinlsg. mit HCl neutrali-		Serumalbumin von Pferdeblut	9,1
siert	11,9	WITTEsches Pepton	14,4
Fibrinogen von Pferdeblut	7,1	Pepton ROCHE	36,4

Eine nähere Charakterisierung des formoltitrierbaren N kann man durch Formoltitrierung in mehreren Stadien erhalten (vgl. Henriques, Sörensen, Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 27; C. 1909. II. 2043.) Für die bei verschiedenen Proteinen hiermit erhaltenen Resultate sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 485—517. 15/5. [22/3.] Kopenhagen. Physiol. Lab. der Tierärztl. u. Landw. Hochschule.)

Physiologische Chemie.

Frank Tutin, Die Bestandteile der Zwiebel von Buphane disticha. Behandelt man den alkoh. Extrakt der inneren Teile der Zwiebel von Buphane disticha, Herb. mit Wasserdampf, so geht eine kleine Menge eines furfuraldehydhaltigen äth. Öles über, während der nichtflüchtige Anteil in eine dunkel gefärbte Lsg. und ein schwarzes Harz zerfällt. Die wss. Lsg. gibt zunächst an A. Acetovanillon ab. Sie enthält ferner Alkaloide, von denen ein Teil der sodaalkal. Lsg. durch Ä., der andere erst durch Amylalkohol entzogen wird; die in A. l. Alkaloide unterscheiden sich durch ihre Basizität. Die stärkere Base, zugleich in größerer Menge vorhanden, wird der äth. Lsg. durch 1% ig. HCl entzogen; sie wird Buphanin genannt, ist amorph, bildet amorphe Salze und ist nach Verss. von P. P. LAIDLAW in ihrem physiologischen Verhalten dem Hyoscin sehr ähnlich, aber von schwächerer Wrkg. Die schwächere Base bildet ein festes Hydrochlorid und ruft Krämpfe hervor. Aus den in Amylalkohol gel. Basen konnte eine kleine Menge Narcissin, C16H17O4N, F. 267°, isoliert werden. Pikrat, C16H1,O4N.C6H3O7N3, hellgelbe Tafeln, F. 196 bis 1990 (Zers.). — Buphanitin, C22H24O6N2, entsteht aus Buphanin bei 2-stdg. Kochen mit viel alkoh. KOH, farblose Prismen mit 1 C2H6O aus A., F. 240° nach Verlust des A., Il. in Chlf., Essigester, zl. in h. A., sd. W.; physiologisch fast indifferent. C21H24O6N2·HCl, farblose Nadeln aus Essigester + A., F. 265-268° (Zers.). -Buphanitinjodmethylat, C23H24O6N2·CH3J, Prismen aus verd. A., F. 278° (Zers.). — Schließlich enthält die wss. Lsg. noch Chelidonsäure, viel Fructose und bemerkenswert viel Kupfer. - Dem Harz entzieht PAe. neben den Fetten Pentatriacontan und ein Phytosterin, C27 H46O, Nadeln mit 1 H2O, F. 132°, Ä. Ipuranol, mkr. Blättehen aus verd. Pyridin, F. 286º (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 1240 bis 1248. Juni. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

XV. 2.

Emil Abderhalden und E. Rathsmann, Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode. XIV. Mitteilung. (XIII. Mitteilung vgl. ABDERHALDEN, PINCUSSOHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 110; C. 1911. I. 1306.) Ähnlich wie bei parenteraler Zufuhr (vgl. ABDERHALDEN, KAPFBERGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 23; C. 1910. II. 1828) gelingt es auch, durch reichliche Zufuhr von Rohrzucker per os beim Hund im Blutplasma eine spaltende Wrkg. für Rohrzucker hervorzurufen, wie die Änderung der Anfangsdrehung des Gemisches Plasma, resp. Serum + Rohrzucker zeigt. Die eingetretene Spaltung des Rohrzuckers in dem Gemisch läßt sich auch chemisch nachweisen. Der Harn zeigt nach Zufuhr des Rohrzuckers deutliche Rechtsdrehung und reduziert FEHLINGsche Lsg. Die spaltende Wrkg. des Plasmas ist nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker stärker als nach Verabreichung großer Rohrzuckermengen per os. Auch nach Verfütterung großer Mengen Stärke greift das Plasma Rohrzucker an, aber nicht so stark wie nach Verfütterung von Rohrzucker. - Der Diastasegehalt des Blutplasmas zeigt nach parenteraler Zufuhr von Stärke u. auch nach Eingabe großer Stärkemengen per os eine Zunahme. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 367-84. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

Emil Abderhalden und Benomar Schilling, Serologische Untersuchungen mit Hilfe der optischen Methode. XV. Mitteilung. (Vgl. Abderhalden, Pincussohn, Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 88; C. 1910. II. 99.) Vff. ließen Diphtherietoxin (SCHERING) und Diphtherieantitoxin (Farbwerke Höchst a. M.) auf Seidenpepton u. auf Pepton, das durch Hydrolyse von Diphtheriebacillen mit 70% ig. H2SO, bei 37º dargestellt war, einwirken. Toxin und Antitoxin zeigten eine abbauende Wrkg. für beide Peptone, wie die Drehungsänderung der Lsg. des Peptons nach Zugabe von Toxin oder Antitoxin zeigte. Toxin und Antitoxin zeigten für sich allein oder gemischt keine Änderung der Anfangsdrehung. Bei Einw. des Gemisches auf Pepton addiert sich die spaltende Wrkg. des Toxins und des Antitoxins nicht, sondern es wird die Wrkg. vielmehr abgeschwächt. - Das Plasma von Hunden zeigt nach Einspritzung von Diphtherietoxin eine spaltende Wrkg. gegenüber Pepton, die aber nach mehrmaliger Einspritzung wieder verschwinden kann. -Glycyl-l-tyrosin wird weder durch Diphtherietoxin, noch durch das Antitoxin gespalten. - Tuberculinum Kochii ändert ebenso wie das Serum eines damit gespritzten Hundes die Anfangsdrehung einer Lsg. von Tuberkelbacillen- oder Seidenpepton. Außerdem untersuchten Vff. noch die Wrkg. des Serums eines an katarrhalischer Pneumonie leidenden Pferdes gegenüber Peptonlsgg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 385-410. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

Emil Abderhalden und Ernst Kämpf, Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode. XVI. Mitteilung. Vff. untersuchten die proteolytische Wrkg. des Blutplasmas, resp. Serums nach parenteraler Zufuhr von arteigenem und artfremdem Blut. Nach Zufuhr von artfremdem Blut ist das Plasma, resp. Serum von Hunden imstande, Seidenpepton abzubauen. Arteigenes Blut hat dann keine Wrkg., wenn es von einem Tier derselben Rasse stammt. Dagegen scheint das Blut von Tieren derselben Art aber verschiedener Rasse gleichfalls blutfremd zu wirken, d. h. einen Abbau auslösen zu können. — Mit arteigenen Organen (Geschlechtsdrüsen) gelang es nicht, beim Meerschweinchen Anaphylaxie auszulösen. — Vff. versuchten ferner noch, mit hochmolekularen Polypeptiden und Peptonen Anaphylaxie beim Meerschweinchen hervorzurufen. Mit Glycyl-l-tyrosin ergaben sich keine Erscheinungen der Anaphylaxie. Nach Reininjektion von dl-Leucylglycin wurde eine geringe Abnahme der Temp. beobachtet. Beim l-Leucyltriglycylglycin

betrug der Temperaturabfall 1,5°, beim l-Leucyloktaglycylglycin 3°, beim l-Leucyltriglycyl-l-leucyloktaglycyl-l-leucin 5°. Ein typischer anaphylaktischer Shock wurde nicht beobachtet. Mit einem Pepton aus Seide, das mit Ammoniumsulfat keine Fällung gab, wurde ein Temperatursturz von 5° erhalten. Das Tier bekam Krämpfe und starb nach 4 Stdn. Ein Seidenpepton, das durch Ammoniumsulfat aus dem Peptongemisch abgetrennt worden war, rief keinen Temperatursturz hervor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 421—42. 15/5. [18/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

Karl Landsteiner und Emil Prasek, Über die Beziehung der Antikörper zu der präcipitablen Substanz des Serums. Bei Präcipitinseren ist jedesmal gegenüber n. Hämagglutininen, zumeist auch gegenüber Bakterienagglutininen eine Hemnungswrkg. nachweisbar, die deutlicher bei gereinigten Agglutininlsgg. als bei vollem Serum zu beobachten ist. Die Beobachtungen sind mit der Annahme zu vereinigen, daß die Hemmungswrkg. durch Antieiweißkörper bedingt ist. Aus genügend gereinigten Lsgg. n. Hämagglutinine wird durch Zusatz entsprechenden Blutes die präcipitable Substanz gleichzeitig mit den Agglutininen in spezifischer Weise absorbiert. Die Agglutinine sind daher als präcipitable Substanzen (Eiweißkörper) anzusehen. Die Herst. gereinigter Agglutininlsgg. und die Identifizierung der Agglutinine mit präcipitablen Stoffen ergibt die Möglichkeit einer quantitativen Best. der Agglutinine mit Hilfe der Präcipitinrk., die der indirekten Toxinbest. vergleichbar ist. Es kann auf diesem Wege nachgewiesen werden, daß die auf ein Antigen wirkenden Antistoffe eines n. Serums in Mengen der gleichen Größenordnung wirksam sind wie Eiweißkörper bei der Präcipitinrk., und daß daher die Wrkgg. n. Sera auf zahllose Antigene unmöglich auf ebensoviele präformierte, spezifische wirksame Substanzen zurückgeführt werden können.

Durch Herst. gereinigter Lsgg. von Immunagglutininen und Best. ihres Titers an Agglutinin und Präeipitin im Vergleich zum Ausgangsserum kann man einen Maximaiwert für den Eiweißgehalt der spezifischen Immunsubstanz schätzungsweise feststellen. Die Störung der Präeipitinrk. beruht auf der B. von Komplexen, die aus den beiden verschiedenartigen Eiweißkörpern bestehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 68—102. 5/7. [29/3.] Wien. Prosektur d. K. K. Wilhelminenspitals.)

Edmund Weil, Die Agglutinationsbehinderung durch Bakterienextrakte. Verss. mit Choleravibrionen und Typhusbacillen zeigten, daß das Bakterienextrakt die Reagglutination bereits agglutinierter Typhusbacillen verhindert; diese Hemmung der Agglutination ist eine völlig unspezifische Erscheinung. Die Nichtspezifität der Extraktwrkg. tritt ferner bei Einw. von Immunserum und Extrakt und nachträglichem Zusatz von Bakterienemulsion hervor. Das Extrakt wandelt das Agglutinin in ein Agglutinoid um, indem die dem Extrakt-Immunserumgemische zugesetzten Bakterien inagglutinabel geworden sind. Vf. schließt aus den Verssferner, daß die Annahme irrig sei, wonach die Erscheinung der Agglutinationsbehinderung auf spezifische haptophore Gruppen beruhe. (Biochem. Ztschr. 33. 56-62. 10/6. [24/4.] Prag. Hyg. Inst. der Deutschen Univ.)

Edmund Weil und Wilhelm Spät, Über den Mechanismus der Komplementbindung bei Antieiweißseris. Als Hauptergebnis ihrer Verss. stellen Vff. den Satz auf, daß beim Zustandekommen spezifischer Rkk. haptophore Gruppen unbeteiligt sind. Die sog. Receptoren sind keine chemischen Zellbestandteile, sondern die spezifische Bindungsfähigkeit gewisser Stoffe ist an die physikalische Beschaffenheit derselben geknüpft. Die spezifische Komplementbindung verläuft wie folgt: Durch das Zusammenwirken von Antigen und Antikörper kommt es zu einer zunächst ultramikroskopisch und mkr. auftretenden Veränderung der kolloidalen Teilchen, die es mit sich bringt, daß in diesem veränderten Milieu das Komplement inaktiviert wird. Diese Mediumsveränderung läßt sich durch die Meiostagninrk. nachweisen. Solange diese Teilchen dem Auge unsichtbar erscheinen, sind sie zu einer Adsorption des Immunkörpers nicht befähigt; erst mit dem Eintritt der sichtbaren Flockung kommt es zu einer spezifischen Adsorption des entsprechenden Antikörpers.

Die Verankerung des Immunkörpers bildet also nicht — wie es die Seitenkettentheorie verlangt — die Bedingung der spezifischen Rk., sondern ist eine sekundäre Erscheinung im Verlaufe derselben. (Biochem. Ztschr. 33. 63—72. 10/6. [24/4.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.)

PROSKAUER.

v. Dungern und Hirschfeld, Über das Verhalten des Komplementes in physiologischen BaCl₂- und CaCl₂- Lösungen und in hypertonischer NaCl-Lösung. Stark sensibilisierte Blutkörperchen, die in physiologischer BaCl₂- u. CaCl₂- oder in 4°/oig. NaCl-Lsg. mit Komplement versetzt werden, reißen das Mittelstück quantitativ (BaCl₂, 4°/oig. NaCl) oder teilweise (CaCl₂) an sich. Die Blutkörperchen lassen sich demnach auf diese Weise leicht persensibilisieren. Bei schwach sensibilisierten Blutkörperchen läßt sich dagegen das gesamte Komplement im Abguß nachweisen. Der Mechanismus der Hemmung ist demnach unter den verschiedensten Bedingungen (Kälte, SS., Salze) derselbe. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. 10. I. Tl. 131—34. 5/7. [2/4.] Heidelberg. Krebs-Inst. d. Univ.)

Emil Abderhalden und Friedrich Friedel, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Pepsins. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung, Abderhalden, Wachsmuth, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 339; C. 1911. I. 1643.) Das früher (vgl. Abderhalden, Strauch, Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 315; C. 1911. I. 1642) erhaltene Resultat, daß das vom Elastin aufgenommene Pepsin in wirksamem Zustand wieder an W. abgegeben wird, wurde bestätigt. — Das vom Elastin aufgenommene Pepsin entfaltet seine Wrkg. auch weiter, wenn das Protein ohne Zusatz von Fl. aufbewahrt wird. — Bei der Labgerinnung der Milch findet eine Absorption von Pepsin durch das Casein statt. Das aufgenommene Pepsin kann dann die einzelnen Caseinflocken gewissermaßen von innen heraus angreifen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 449—54. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

Emil Abderhalden, Wilhelm Klingemann und Theodor Pappenhusen, Zur Kenntnis des Abbaues der Eiweißkörper im Magendarmkanal verschiedener Tierarten. Während die meisten Unterss. über den Abbau der Eiweißkörper durch die Fermente des Magendarmkanals am Hunde ausgeführt sind, dehnten Vff. ihre Verss. auf folgende Tierarten aus: Hund, Rind, Pferd, Schaf, Schwein, Gans und Huhn. Sie studierten das Vorkommen freier Aminosäuren im Magen- und Darminhalt einer größeren Anzahl von Tieren. Die Unters. des Darminhalts ergab für alle Tierarten einheitliche Resultate. Es ließen sich stets Aminosäuren nachweisen. Ihre Menge war je nach der Dauer der Verdauung verschieden. Es wurden folgende Aminosäuren isoliert: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin und Cystin. Für den Mageninhalt ergaben sich insofern Unterschiede, als sich beim Hunde entweder gar keine Aminosäuren oder nur Spuren davon nachweisen ließen, im Mageninhalt des Schweins und der Wiederkäuer aber (bei diesen wurde der Labmagen untersucht) meistens Aminosäuren in allerdings geringer Menge gefunden wurden. -Die angeführten Aminosäuren konnten fast alle durch direkte Krystallisation gewonnen werden. Bei Anwendung der Estermethode vermieden Vff. eine sekundäre Hydrolyse bei der Veresterung (vgl. nachst. Ref.) dadurch, daß sie mit großen Mengen absol. A., mit sorgfältig getrockneter HCl und in der Kälte die Veresterung ausführten. Prolin ließ sich nicht direkt, sondern nur mit der Estermethode darstellen. Nach ihren Erfahrungen warnen Vff. vor kritikloser Anwendung der Estermethode. Kocht man z. B. Seidenfibroin mit alkoh. HCl, so läßt sich leicht freies Glykokoll nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 411—20. 15/5. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

Bruno Oskar Pribram, Über die Anwendbarkeit der Estermethode bei Stoffwechselversuchen. (Vgl. Pfannl, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 31. 81; C. 1910. I. 1032.) Zahlreiche Verss. zeigten, daß Eiweißkörper auch in absol. alkoh. Lsg. durch HCl gespalten werden. Bei genügender Dauer des Vers. ist die Spaltung eine vollständige. Man darf daher die Estermethode bei Stoffwechselverss., wo es sich eventuell um Gemische von Eiweißkörpern und Aminosäuren handelt, nur mit äußerster Vorsicht und unter fortwährender Kontrolle durch Blindverss. anwenden. — Für den Nachweis des Glykokolls ist zu beachten, daß diese Aminosäure bei unvollständiger Veresterung infolge leichter Verseifbarkeit des Glykokollesters der Auffindung entgehen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 472—78. 15/5. [18/3.] Wien.)

- C. Gordon Douglas und J. S. Haldane, Die Ursachen der Sauerstoffabsorption durch die menschliche Lunge. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 1—2. 3/7. [23/3.*] C. 1911. I. 1522.)
- E. A. Schäfer und K. Mackenzie, Die Einwirkung tierischer Extrakte auf die Milchsekretion. Milch gebenden Katzen u. Hunden wurden intravenös Extrakte aus der Hypophyse, aus Placenta, Uterus, Brustdrüse, Duodenum, Leber, Milz, Niere, Schilddrüse, Ovarium, Hoden, Thymus und Nebenniere, ferner Pilocarpin, Eserin u. Nicotin injiziert, u. es wurde beobachtet, ob u. event. wieviel Milch nach der Injektion sezerniert wurde. Die Extrakte aus der Hypophyse, insbesondere aus dem Lobus posterior (des Ochsen), u. aus dem Corpus luteum (des Schafes) erwiesen sich als fähig, Milchsekretion zu verursachen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 16—22. 3/7. [9/3.*] Edinburgh. Physiol. Abt. d. Univ.)
- H. Dold, Über die Giftigkeit von wässerigen Organextrakten und die entgiftende Wirkung frischen Serums. Es lassen sich nicht bloß aus tuberkulösen Organen, sondern auch aus allen n. Organgeweben (Lunge, Milz, Leber, Niere, Gehirn, Muskulatur, Hoden) durch physiologische Kochsalzlsg. Gifte extrahieren, welche bei intravenöser Injektion Meerschweinchen und Kaninchen akut töten. Diese Gifte sind für die homologe Tierart relativ giftiger, als für die heterologe. Tuberkulöse Tiere zeigen zum mindesten keine starke Überempfindlichkeit gegenüber den Extrakten aus tuberkulösen Organen. Die Extrakte werden durch mehrtägiges Stehenlassen, durch Filtration durch Berkefeldfilter und ½-1 stdg. Erhitzen auf 60° ungiftig, ebenso werden sie durch frisches (homologes) Serum entgiftet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 57—67. 5/7. [29/3.] Berlin. Kais. Gesundheitsamt.)

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Tanner Hewlett, Immunisierung mittels bakterieller Endotoxine. Meerschweinchen, denen Typhus-, Diphtherie-, Cholera- und Pestendotoxine injiziert

worden waren, erwiesen sich gegen darauffolgende Inokulation mit den entsprechenden lebenden Bacillen als außerordentlich widerstandsfähig. Die Endotoxinlsgg. hielten sich stets mindestens 6 Wochen; der durch die Injektion gewährte Schutz gegen die Infektion hielt 11 Wochen lang vor. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 49—57. 3/7. [4/5.*].)

P. Sisley, Ch. Porcher und L. Panisset, Über die Einwirkung von Bakterien auf einige Farbstofftypen. Der früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1062; C. 1911. I. 1707) gezogene Schluß, daß beim Reduktionsprozeß der Farbstoffe im Tierkörper die Darmflora mitwirkt, wird nun durch Verss. mit Bakterienkulturen (Bac. coli H und I, typhi, beide aerob und anaerob unter Öl, sowie mit Proteus in 2% ig. Peptonlsg.) zu erweisen gesucht. Orange I, II, III und IV werden innerhalb 48 Stdn. in 1% oig. Lsg. vollkommen, in 2% oig. Lsg. fast vollständig zers. (unter Reduktion zu Sulfanilsäure). Krystallponceaulsgg. (1%)0) werden nach 5 bis 6 Stdn. durch Bac. coli und Proteus, nicht aber durch Bac. typhi entfärbt (ein Fall einer bakteriologischen Unterscheidung, gegründet auf Entfärbung eines Farbstoffs oder Lsg. einer chemischen Bindung). - Die von RAULIN gemachten Beobachtungen, daß manche Farbstoffe nach ihrer Entfärbung durch Bakterien an der Luft wieder ihre Farbe aufnehmen, andere jedoch nicht, erklären sich nun so, daß eine Färbung dort wieder eintreten kann, wo die Reduktion zu einer Leukoverb. geführt hat, nicht aber dort, wo eine Veränderung, eine Spaltung im Skelett eingetreten ist. - Auch aromatische Hydrazine werden durch Bakterien reduziert. Aus Phenylhydrazinchlorhydrat entsteht durch Bac. coli langsam Anilin, schneller, nach 48 Stdn. vollständig, erfolgt die Reduktion von Phenylhydrazinsulfosäure zu Sulfanilsäure. Tartrazin ergibt ebenfalls Sulfanilsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1794—96. [19/6.*].)

E. Kayser, Einfluß der Humussubstanzen auf die Mikroorganismen. In der Annahme, daß das Zähewerden der Äpfelweine durch mit Erde verunreinigte, schlecht gewaschene Äpfel hervorgerufen werden könnte, hat Vf. zunächst den Einfluß von Ammoniumhumat auf die Mikroben des zähe gewordenen Apfelweins (S. 226) studiert und gefunden, daß durch einen Zusatz von 2% Ammoniumhumat das Verschwinden des Zuckers (Saccharose, Glucose, Lävulose) gesteigert wird. Eine Ausnahme macht die Mikrobe c in Saccharoselsgg. Die A.-, Milchsäure-, Essigsäure- und Mannitmengen stehen im Verhältnis zur Zers. des Zuckers. — Auf Apfelweinhefe ist Ammoniumhumat in Mengen von 2% ohne Einfluß, dagegen wird Weinhefe durch einen derartigen Zusatz merklich beeinflußt. Das Gleiche gilt für die Milchsäuremikroben; in Ggw. von Ammoniumhumat ist die Gesamtacidität im allgemeinen eine höhere, während bezüglich der flüchtigen SS. das Gegenteil eintreten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1871—73. [26/6.*]).

Lemoigne, Denitrifizierende Bakterien der Filtrierlager. Unter den gewöhnlichen Bakterien eines Filtrierlagers fanden sich stets solche in reichlicher Menge vor, welche Nitrate rasch zerstörten. Zwei stark verbreitete Arten von Bakterien wurden besonders studiert, nämlich Bacillus a, welcher mit B. subtilis identifiziert werden kann, und Bacillus b, welcher dem B. subtilis sehr ähnlich ist. Beide Bakterien verwandeln Nitrat-N rasch in Ammoniak-N und organischen N, ohne N₂O, NO oder N zu entwickeln. Der Bacillus a bildete in mineralischer Nährlsgaußer Ammoniak-N und organischem N beträchtliche Mengen von Gummi und einen Körper mit den Rkk. des Acetons. Die beiden Bakterien können indessen nur dann denitrifizierend wirken, wenn eine reichliche Lüftung vorhanden ist. Letzteres ist in den Filtrierlagern der Fall. — In den Filtrierlagern werden sich die beiden

Vorgänge, Nitrifizierung und Denitrifizierung, nebeneinander vollziehen. Da die Reduktion des Nitrat-N die Ggw. von organischen Substanzen erfordert, so wird beim Verschwinden der letzteren die Denitrifizierung zum Stillstand kommen, und nur noch die Nitrifizierung vor sich gehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1873—75. [26/6.*].)

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Clemens Hörhammer, Untersuchungen über das Verhalten niederer Crustaceen gegenüber Bakterien im Wasser. Durch Massenaufnahme von Keimen spielen die Cyclopiden eine nicht zu unterschätzende Rolle für die Reinheit der Gewässer, während die übrigen Crustaceen, welche hauptsächlich Algentrümmer verzehren, durch die Beseitigung organischer Stoffe als Nahrungsquellen für Spaltpilze indirekt ebenfalls eine gewisse Bedeutung haben. (Arch. f. Hyg. 73. 183—93. München.)

PROSKAUER.

A. Mallat, Über das Dekantieren der Mineralwässer und ihre Behandlung mit Gasen. Bericht des Vf. an den Direktor der École de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand über die Art und Weise wie in dem Becken von Vichy das Abfüllen der dortigen Mineralwässer vor sich geht. Vf. verurteilt auf Grund seiner an Ort u. Stelle gesammelten Erfahrungen die nachträgliche Behandlung der WW. mit CO₂ und natürlichen Quellengasen, sowie die Ungenauigkeiten, welche die Etiketten der Flaschen enthalten, ist aber mit einem Dekantieren der WW. vor dem Füllen derselben einverstanden, wenn diese Operation in einwandfreier Weise vorgenommen wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 20—28. 1/7.) Düsterbehn.

W. Rullmann, Die Schardingerreaktion der Milch. (Vgl. auch Arch. f. Hyg. 73. 81; C. 1910. II. 1397.) Keimfreie und keimhaltige unerhitzte Milch, sowie thermostabile Körper entfärben sowohl in Gemeinschaft als jedes für sich allein bei +45-50° Schardingers Methylenblau-Formalinlsg. (MF) in wenigen Minuten. Bei MF ist das Formaldehyd auch durch eine äquivalente Ameisensäuremenge zu ersetzen; diese letztere Lsg. (MA) braucht jedoch fast stets wesentlich längere Zeit zur positiven Rk. Die Entfärbung von MF und MA in sterilisierter Milch beruht auf der Einw. thermostabiler Körper. Das Alter, resp. der Frischzustand der Milch scheint, sofern die Milch keimfrei bleibt, ohne Belang, wie auch eine gut verschlossene MF-Lsg. sich mindestens 1 Jahr lang ungeändert hält. Sterilisierter Milch zugesetzte geringe Mengen von NaHO, NH3 und Phosphaten beschleunigen die Rk. wesentlich, ganz besonders aber wenn gleichzeitig Milchzucker zugefügt wurde. Milchzucker ohne Alkalizusatz hat nur geringe fördernde Wrkg. Reine Milchzuckerlsgg. ohne Alkalizusatz üben weder auf MF, noch MA eine Einw. aus; erhöhte Temp. wirkt immer reaktionsfördernd.

Durch Abstufung der Zusätze gelang es, die natürliche Grenze für dieselben zu finden, derart, daß Kontrollmilch ohne Zusätze gleichzeitig mit den versetzten Proben entfärbte. Rohe, unerhitzte, pasteurisierte, sterilisierte und aufgekochte Milch wirken sehr verschiedenartig bezüglich der zur Entfärbung erforderlichen Zeitdauer. Diese verschiedenartige Einw. dürfte einerseits durch die bei 50° beginnende Entmineralisierung der Milch, dann durch die bei 65—69° anfangende Enzymschädigung und schließlich durch die bei noch höheren Temperaturen unvermeidliche Zers. der Eiweißkörper begründet sein. Sehr geringe Mengen von zugesetztem NH₃, wie solche als Mittelzahl aus 9 verschiedenartigen Milchproben ermittelt worden sind, scheinen bedeutungslos zu sein.

Die Unterss. von RÖMER u. SAMES (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel

20. 1; C. 1910. II. 689) haben hinsichtlich der Einw. anorganischer Enzyme, resp. thermostabiler Körper auf die FM-Rk. erhitzter Milch gleiche Resultate ergeben, bezüglich der gleichen Rk. bei unerhitzter Milch aber stehen die vorliegenden Unterss. mit denen der Genannten in Widerspruch. Der von SAMES erhobene Einwand, daß durch Zusatz von Basen zu gekochter Milch ein Robzustand derselben vorgetäuscht werden könne, ist theoretisch begründet, dürfte aber für die Praxis

hinfallig sein.

Die Rothenfussersche Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) ist sehr genau und gibt noch Zusätze von 1 Tl. Rohmilch auf 1000 Tle. gekochter Milch an. Die Schardingersche Rk. jedoch, die nur Rohmilch von gekochter rasch unterscheiden will, ist, da hierbei die Darst. von Serum wegfällt, für die gewöhnlichen Zwecke der Milchbakteriologie durch die festgestellten großen Zeitunterschiede, die sich bei Unters. von roher u. gekochter Milch ergeben, nach wie vor als geeignet zu betrachten. — Die Beobachtungen von Gramenitzki u. Kulpsohn (Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 286; C. 1911. I. 239) haben, im vorliegenden Falle auf Milch übertragen, keine Regeneration der Enzyme ergeben. (Biochem. Ztschr. 32. 446—72. 20/5. [15/4.] München. Hyg. Inst. d. Univ.)

A. Astruc, Über den Verlust an Cyanwasserstoffsäure, welchen das destillierte Kirschlorbeerwasser während seiner Aufbewahrung und bei der Behandlung mit Tierkohle erleidet. Die Aufbewahrung des destillierten Kirschlorbeerwassers in offenen Gefäßen ist durchaus unzulässig. Der HCN-Verlust im Laufe einiger Wochen ist ein sehr beträchtlicher; derselbe erfolgt um so rascher, je weniger das Gefäß gefüllt ist. Das Licht beeinflußt ebenfalls die HCN-Abnahme in ungünstigem Sinne. Die vom Codex für die Aufbewahrung der destillierten WW. erlassenen Vorschriften - Aufbewahrung in gefüllten, gut verschlossenen Flaschen unter Lichtabschluß — sind beim Kirschlorbeerwasser unbedingt zu befolgen. Für den täglichen Gebrauch sind kleine, 125-150 ccm fassende, mit eingeschliffenem Glasstopfen oder gutem Kork versehene Flaschen aus gelbem Glas zu verwenden. Als unterste Grenze des HCN-Gehaltes sollten 0,900/oo erlaubt werden. Das Kirschlorbeerwasser sollte noch häufiger erneuert werden, als dies im allgemeinen für die destillierten WW. vorgeschrieben ist. - Tierkohle darf niemals zur Entfärbung eines durch Luft u. Licht gelb gewordenen Kirschlorbeerwassers benutzt werden, da dieselbe beträchtliche Mengen von HCN absorbiert. Diese Absorption schwankt mit der Handelssorte der Tierkohle, mit der angewandten Menge dieser Substanz und dem HCN-Gehalt des W.; sie scheint dagegen wenig von der Einwirkungszeit und der Temp. beeinflußt zu werden. (Journ. Pharm. et DÜSTERBEHN. Chim. [7] 4. 5—13. 1/7.)

Medizinische Chemie.

W. Mestrezat, Chemische Zusammensetzung der normalen cephalorachitischen Flüssigkeit. Wahre Natur dieser Flüssigkeit. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 472; C. 1909. II. 376.) Vf. analysierte ein Gemisch von 20 normalen cephalorachitischen Fll., welches durch Hitze konserviert worden war (I.) und verschiedene Einzelpunktionsfll. (im ganzen 60 Punktionen), von denen die Mittelwerte (II.) mitgeteilt werden. Vf. stellt diesen Werten die Zus. von menschlichem und Säugetierserum gegenüber (s. Tabelle).

Zus. der Asche von I., bezogen auf 1000 ccm der ursprünglichen Fl. NaCl: 6,61, KCl: 0,205, CaCl₂: 0,186, MgCl₂: 0,119, Na₂SO₄: 0,031, K₂HPO₄: 0,056, Na₂CO₃: 1,40 g. — Ihrer Zus. nach ist die normale cephalorachitische Fl. kein Sekret, sondern

	I.	II.		I.	II.
D.15	1,007 59	Non-ten	Reduzierende Sub-		
4	-0° 577	-0° 576	stanzen (Glucose).	0,48	0,534
W	996,69	1000 - Lo	Chloride (NaCl)	7,33	7,32
Trockensubst. (100°)	10,90	10,93	Carbonate (Na ₂ CO ₃).	-	1,25
Organ. Substanz	2,10	2,28	Alkalinität der Asche		
Asche (korr.)	8,80	8,73	(Na_2CO_3)	1,40	1,43
Albumine	0,25	0,186	Na ₂ O	4,346	_
Albumosen u. Pep-		100.00	K ₂ O	0,251	maria de la compansión de
tone	0,00	0,00	CaO	0,095	
Fibrinogen	0,00	0,00	MgO	0,050	_
Aminosäuren	0,00	0,010	Fe ₂ O ₃	0,002	-
Harnstoff	Spur	0,062	Al_2O_3	0,0007	-
NH ₃	0,0003	0,00	Gesamt-P2O5	0,029	0,031
Gesamt-N	0,198	0,197	Gesamt-SO ₃	0,028	0,057

ein Dialysat u. gleicht völlig der Augen- und inneren Gehörfl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 683—88. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

I. Tranbe, Zur Therapie der Syphilis. Mittels Messung der Tropfengröße (Stalagmometer) kann man nicht nur die sichtbaren Fällungserscheinungen, sondern auch die dem Auge unsichtbaren Mizellenbildungen, die der sichtbaren Fällung vorausgehen, nachweisen. Die Wrkgg. von Salzen auf die Lsg. eines basischen Farbstoffes, wie Nachtblau, erwiesen sich als besonders groß, wenn Blut- u. Ätzgifte zugesetzt wurden, wie Chlorate, Perchlorate, Jodalkalien, Sulfide, Arsenite, Metaphosphorsaure, Trichloressigsaure, besonders aber Salze giftiger Schwermetalle, wie Hg, Ag, Cd, Pb etc. Ersetzt man den basischen Farbstoff Nachtblau durch einen sauren (Wollviolett), so sind die Wrkgg. noch intensiver, und diejenige verschiedenster Basen geht in auffallendster Weise ihrem Blutgiftigkeitsgrade parallel. Die Reihenfolge der Wrkgg. der giftigen und ungiftigen Stoffe auf ein kolloidales Milieu irgendwelcher Art ist im allgemeinen unabhängig von der Natur des Milieus. Maßgebend ist in erster Linie nur der basische u. saure Zustand des Milieus, denn es wirken vornehmlich Kationen und saure Milieus oder Milieubestandteile und Anionen auf basische Milieus oder Milieubestandteile. Das Blutserum ist nun ein Milieu aus beiderlei Bestandteilen, daher bewirken die Stoffe, welche die größten Zustandsänderungen der Bestandteile des Blutes hervorrufen, dieses auch in anderen Milieus. Man wird daher die Giftigkeit eines Stoffes für das Blut ohne Tiervers. lediglich mit der stalagmometrischen Methode feststellen können, und weiter folgt, daß ein basischer (kationischer) Stoff im allgemeinen nur auf saure (anionische) Stoffe, dagegen ein saurer nur auf kationische Bestandteile des n. oder pathologischen Blutes wirkt. Das mittels HgCl2 vergiftete Nachtblaumilieu kann man wieder durch KJ entgiften, ebenso das mit Alkaloiden vergiftete Wollviolett mittels Tannin oder die mit HgCl, vergifteten Enzymlsgg. durch Kaliumsulfid wirksam machen.

Die Ergebnisse dieser Verss. überträgt Vf. auf die Syphilisforschung. Auf die Spirochäten wirkt anscheinend das Diaminodioxyarsenobenzol weit intensiver ein als Hg; die Mikroben werden aber nicht vollständig vernichtet. Es dürfte daher auch die Entfernung der luetischen sauren und basischen Krankheitsprodd. nicht gleichgültig sein, denn diese Stoffe können ja auch Giftwrkgg. ausüben. Hier wirkt Salvarsan wesentlich auf die sauren, Hg, J, Schwefel auch auf saure Prodd. (Dtsch. med. Wochenschr. 37. Nr. 7. Charlottenburg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Joseph Mendel, Die Petroleumschätze der Welt und ihre Verteilung. Es werden Angaben gemacht über das Vorkommen, die Produktion, den Konsum, den Export und die Petroleumlager in den einzelnen Ländern. (Petroleum 6. 962-71. Berlin.) BLOCH.

- R. B. Dole, Über das Vorkommen von Sulfaten im Flußwasser. Entgegen der Annahme von Shelton (Chem. News 102. 75; C. 1910. II. 162), daß bei Flußwasseranalysen der SO4-Gehalt überschätzt wird, zeigt der Vf., daß in den Vereinigten Staaten und deshalb wahrscheinlich auch in anderen Teilen der Erdoberfläche das W. vieler Flüsse große Mengen von Schwefel in Form von Sulfaten gelöst enthält. F. W. CLARKE gibt einen viel höheren Gehalt an SO₄ an (12,14%) des Rückstandes) als MURRAY. Die Fällung darf nicht in dem rohen W. selbst vorgenommen, sondern muß in der sauren Lsg. des Rückstandes nach Abscheidung der Kieselsäure, des Eisens und Aluminiums durchgeführt werden. In manchen Flüssen fanden sich 25,5, 31,4, 30,6, 25,7 und 30,1, in anderen 17,5, 16,8, 17 und 18% des Rückstandes an SO4, im Oberen See 3,6, im Erie-See 9,8%, im Youghioghenyfluß bis zu 68%. Sulfate kommen sowohl im Oberflächen-, als auch im Grundwasser in einer Menge vor, die in keinerlei Verhältnis steht zum Schwefelgehalt der Gesteine, aber abhängig ist vom Wasserstand. Eine Abhängigkeit von Ablagerungen wie Gips, Salz und Ablaugen ist aber wohl möglich. (Chem. News BLOCH. 103. 289-91. 23/6. Unit. States Geol. Survey.)
- A. B. Chauveau, Über die neueren Messungen des leitenden Vertikalstromes zwischen der Atmosphäre und dem Boden. (Vgl. Le Radium 8. 153; C. 1911. I. 1879.) Die Lust ist leitend infolge ihres Gehaltes an Ionen beides Zeichens. Durch die Verschiebung dieser Ionen (die positiven gehen nach der Obersläche des Bodens, die negativen in entgegengesetzter Richtung) entsteht eine Strömung, die man als vertikalen Leitfähigkeitsstrom zwischen Erde u. Boden bezeichnet. Der Vs. gibt eine Übersicht über die Methoden zur Messung der Intensität dieses Stroms u. bespricht die letzten Arbeiten auf diesem Gebiete (Gerdien, Schering, Kähler, Ebert, Wilson, Simpson, Rouch). Es ist, nach den allerdings nicht ausreichenden Ergebnissen der letzten Unterss. wahrscheinlich, daß die in den gemäßigten Zonen wenig veränderliche Intensität des Vertikalstroms in hohen Breiten wächst und in tieseren Breiten abnimmt. (Le Radium 8. 187—96. Mai. 127/4.].)

Charles Moureu, Untersuchungen über die seltenen Gase der Thermalquellen. Ihre Lehren hinsichtlich der Radioaktivität und der Physik der Erdkugel. Über den Inhalt dieses am 20/5. vor der Soc. chim. de France gehaltenen Vortrages ist bereits früher aus einer Reihe von Einzelabhandlungen im Zentralblatt referiert worden. Vgl. Ch. Moureu, C. 1903. I. 356. 935; 1905. I. 62; 1906. I. 498; II. 156. 1690, Ch. Moureu und R. Biquard, C. 1906. II. 661; 1907. I. 500; 1908. I. 1485, Ch. Moureu u. A. Lepape, C. 1909. I. 1906; 1910. I. 562; 1911. I. 1527. 1715, A. Gautier u. Ch. Moureu, C. 1911. I. 1246. 1608. Zu erwähnen ist noch, daß Vf. in Gemeinschaft mit A. Lepape auch in den Gasen der schlagenden Wetter Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon, und zwar Helium in auffallend großen Mengen gefunden hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. I.—XXV. 5/7.)

Analytische Chemie.

E. Rupp und F. Lehmann, Über die qualitativ-analytische Aufschließung von Silicaten mit Borsäure. Die Aufschließung der Silicate mit Borsäureanhydrid nach Jannasch läßt sich qualitativ-analytisch gut verwerten, wobei man die Arbeitsweise weitgehend vereinheitlichen und vereinfachen kann. Vf. geht dabei nicht vom Borsäureanhydrid aus, sondern verwendet Borsäure, die in Mischung mit dem Silicat anhydrisiert und verschmolzen wird. Auch die langwierige Esterverflüchtigung von Borsäure läßt sich dadurch umgehen, daß die Hauptmenge durch Auskrystallisieren entfernt wird, und der Rest bei der (NH₄)₂S-Gruppe durch NH₄Cl-Waschung berücksichtigt wird. Die genaue Arbeitsweise ist im Original angegeben. (Chem.-Ztg. 35. 565. 27/5. Königsberg.)

Donald D. Van Slyke, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von aliphatischen Aminogruppen. Anwendung zum Studium der Proteolyse und proteolytischen Produkte. Quantitative Bestimmung von bei der Proteinhydrolyse nach der Estermethode erhaltenem Prolin. Prolingehalt von Casein. (Journ. of Biol. Chem. 9. 185 bis 207. Mai. — C. 1911. I. 263.)

Donald D. Van Slyke, Nachtrag zu meiner Mitteilung: Über die Bestimmung von Aminogruppen in Aminoverbindungen und im Harn, sowie über eine Methode zur Analyse von Proteinen. Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3170; C. 1911. I. 263; vgl. auch das vorstehende Referat) angegebene Rk. zwischen Aminosäuren und HNO₃ verläuft bei allen natürlich vorkommenden Aminosäuren, mit Ausnahme des Glykokolls und Cystins, quantitativ. Beide Verbb. entwickeln neben N ein Gas, das von Permanganatlsg. nicht absorbiert wird. Während sonst der Zeitbedarf nur 5 Min. ist, braucht die Rk. beim Lysin zur Vollendung ½ Stde. Cytidin und Adenosin geben genau 1 Mol. N ab, Guanosin etwa 1½, Guanin spaltet zu langsam N ab, bei Methylamin, NH₃ und den Purinen sind zur vollständigen Rk. etwa 2 Stdn. erforderlich. Es scheint, daß nur solche Aminogruppen innerhalb 5 Min. unter den gewählten Bedingungen mit HNO₂ quantitativ reagieren, die in α-Stellung zum Carboxyl stehen.

The second of th	Gliadin	Edestin	Haare (Hund)	Gelatine	Fibrin	Hämo- cyanin 1)	Hämo- globin (Rind)
Ammonakstickstoff Melaninstickstoff Cystinstickstoff Argininstickstoff Histidinstickstoff	25,52	9,99	10,05	2,25	8,32	5,95	5,24
	0,86	1,98	7,42	0,07	3,17	1,65	3,6
	1,25	1,49	6,60	0,00	0,99	0,80	0,0
	5,71	27,05	15,33	14,70	13,86	15,75	7,7
	5,20	5,75	3,48	4,48	4,83	13,23	12,7
Lysinstickstoff des Filtrats	0,75	3,86	5,37	6,32	11,51	8,49	10,9
	51,98	47,55	47,5	56,3	54,2	51,3	57,0
	8,50	1,7	3,1	14,9	2,7	3,8	2,9

¹⁾ Hämocyanin aus dem Blute von Limulus.

Bestimmung des Aminstickstoffs im Harn. Da der Harnstoff mit HNO₂ besonders langsam reagiert — er braucht unter den gewählten Bedingungen zur vollständigen Umsetzung 8 Stdn. gegen 5 Min. bei den Aminosäuren; in 5 Min. giht
er nur 30/o seines N ab —, so ist es möglich, die gleichzeitig mit Harnstoff vor-

handenen freien Aminosäuren zu bestimmen und so eine voraufgehende Hydrolyse zu vermeiden. Bezüglich der Arbeitsweise sei auf das Original verwiesen.

Die früher angegebene Methode der Analyse von Proteinen wurde einer gründlichen Revision unterzogen und auf eine Anzahl von Proteinen übertragen. Die nunmehr handlichere und genauere Methode ist im Original am Fibrin beschrieben. Cystin zerfällt beim Kochen mit $20^{\circ}/_{\circ}$ ig. HCl langsam (in 24 Stdn. zu etwa $50^{\circ}/_{\circ}$) in Prodd., die sich mittels Phosphorwolframsäure nicht ausfällen lassen. Deshalb sind die früher beim Casein erhaltenen hohen Cystinzahlen nicht richtig gewesen. — Es enthalten die in der Tabelle angegebenen Substanzen die Werte vom Gesamtstickstoff in $^{\circ}/_{\circ}$.

Bei einem Vergleich dieser Analysenmethode der Proteine mit dem Verf., dessen Ziel die Isolierung der einzelnen Aminosäuren ist, ergibt sich, daß bei der letzteren Art von Analysen die hauptsächlichsten Verluste auf die Fraktion der primären Monoaminosäuren (Leucin, Alanin usw.) entfallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1684—92. 8/7. [17/5.] ROCKEFELLER Inst. for Medic. Research. New York.)

L. Bourdet, Zur Prüfung des Chlorals. Vf. weist darauf hin, daß es notwendig sei, ein völlig CO₂-freies, destilliertes W. bei der Prüfung des Chlorals zu verwenden, weil im anderen Falle zu hohe Resultate erhalten würden. Ferner empfiehlt Vf., anstatt ¹/₁-n. Alkalilauge ¹/₁₀-n. Lsgg. zu verwenden und die Einwirkungszeit auf ¹/₄ Stde. zu beschränken. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 18. 1/7.)

Düsterbehn

H. Enz, Zum Nachweis des Thujons im Absinth. Zum Nachweis des Thujons empfiehlt Vf., die Fl. zunächst mit Anllinphosphat behufs Zerstörung der Aldehyde zu kochen, darauf mit W. auf 30 Vol.-% zu verdünnen und 500 ccm der Lsg. mit einer Rektifikationsröhre von 30—40 cm Länge so zu fraktionieren, daß 9 Fraktionen von 25 ccm erhalten werden. Speziell bei Absinth wählt man besser eine Gradstärke von 60 Vol.-% und Fraktionen von 50 ccm Inhalt. Die sehr empfindliche Thujonprobe nach Duparc zeigt, daß das Thujon in den wasserreichen Fraktionen 6 und 7 enthalten ist, die frei von Acetaldehyd und hochsd. Anteilen wie Anis- u. Fenchelöl sind. — Da aber verschiedene Öle wie: Ol. hyssopii, calami, verbenae, sabinae, sowie Carvon und Citral die Thujouprobe geben, so kann beim Eintreten der Rk. nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß der betreffende Branntwein mit Absinthkraut hergestellt ist. Das Nichteintreten der Rk. gilt aber immerhin als Beweis für die Abwesenheit des Absinthöls. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 337—40. 24/6. [Juni.] Bern.)

- C. J. Lintner, Die Bewertung der Gerste im Hinblick auf die zu erwartende Extraktausbeute aus dem Malze. Wie Vf. in einem auf dem 11. Deutschen Brauertage gehaltenen Vortrage ausführt, bestehen drei Wege, die die Bewertung der Gerste nach der aus dem Malze zu erwartenden Malzausbeute ermöglichen, die Sortierung und Stickstoffbest., die Gerstenextraktbest. und die Stärkebest. Vf. bespricht die einzelnen Methoden zur Ausführung der verschiedenen Bestst. u. kommt zu dem Schlusse, daß die Stärkebest. ihrer raschen Ausführbarkeit u. relativen Genauigkeit wegen am meisten zu empfehlen ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 301 bis 308. 24/6.)
- R. Seibriger, Über die Grundlagen zur einheitlichen Extraktbestimmung im "Gerstenaufschließer". Vf. bespricht die Verss. von WILDE (Bayer. Brauereijourn. 1910. Nr. 31), welcher vorschlägt, die Extraktbest. ohne Vormaischen auszuführen. Vergleichende Verss. ergeben, daß beim Arbeiten mit vorheriger Vermaischung im Gerstenaufschließer (vgl. Webschr. f. Brauerei 27. 321; C. 1910. II. 599) höhere

Extraktwerte erzielt werden, die wohl durch weitergehenden Abbau von Stärkekörpern und davon herrührenden höheren Volumgewichten der Würzen bedingt sind. Ein Vorzug der WILDENschen Methode ist die erhebliche Zeitersparnis. (Webschr. f. Brauerei 28. 277—79. 24/6. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabt. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei.)

F. Alex Mc Dermott, Hippursäure als Ursache für das Versagen der spektroskopischen Prüfung auf Hämoglobin im Harn. Normaler Harn enthält eine Verb., die das rasche Verschwinden des charakteristischen Absorptionsspektrums des Hämoglobins bewirkt, und zwar zeigten Verss. mit W., 3%, ig. Harnstoffleg. u. gesättigten Lsgg. von Harnsäure und Hippursäure, daß die letzte Verb. die genannte Wrkg. besitzt. Wahrscheinlich beruht diese auf der sauren Rk. der Lsg., bezw. des Harns. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 992—95. Washington, D. C. Hygien. Lab.) PINNER.

Technische Chemie.

J. König, J. Kuhlmann und A. Thienemann, Die chemische Zusammensetzung und das biologische Verhalten der Gewässer. Zum Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Zus. und dem biologischen Befunde wurden Unterss. an 4 verschiedenerlei Wässern angestellt: 1. an natürlichem W., d. h. einem W., welches keinen Stoff einseitig in größerer Menge enthält, 2. an mit anorganischen Stoffen, vorwiegend Chloriden, verunreinigten Wässern., 3. an Wässern, die vorwiegend mit organischen Stoffen verunreinigt sind, und 4. an mit anorganischen u. organischen Stoffen verunreinigten Wässern. Vff. sprechen sich auf Grund ihrer Ergebnisse dahin aus, daß ihre Unterss. die schon zum Teil bekannten Beziehungen zwischen der chemischen Zus. und den biologischen Verhältnissen der Gewässer bestätigen. So z. B. sei die Fliege Ephydra riparia als Leitorganismus für Salzwässer, die Fadenbakterien Sphaerotilus, Beggiatoa, ferner Tubificiden als Leitorganismen für stark mit organischen Stoffen verunreinigte, bezw. faulige Wässer anzusehen. Ein von Vff. in der Emscher aufgefundener, neuer höherer Pilz kann vielleicht als ein Leitorganismus eines mit organischen und anorganischen Stoffen verunreinigten W. gelten.

Wenn aber aus solchen Beziehungen neuerdings vielfach geschlossen worden ist, daß die biologische Unters. eines Gewässers allein ausreiche, um seine Beschaffenheit, bezw. um die Art seiner Verunreinigung festzustellen, so ist dies unzutreffend. Eine Reihe pflanzlicher und tierischer Organismen kommen in reinem, wie unreinem W. vor, und wenn dann auch das häufigere oder seltenere Auftreten der Formen einen Anhalt dafür abgeben kann, ob und welche Verunreinigung vorliegt, so sei aus den Unterss. über die mit Abwässern aus Sulfitzellulosefabriken verunreinigten Flüssen zu sehen, sowie aus den Unterss. über die Emscher, daß hier die Lebewesen vorwiegend durch den Gehalt an organischen Stoffen bedingt werden, daß dagegen ein selbst ziemlich hoher Gehalt an anorganischen Stoffen (Salzen) dabei keine Rolle spielt. Andererseits kann selbst eine geringe Menge gewisser organischer Stoffe, besonders solcher teeriger Natur, jegliches organische Leben unterdrücken, bezw. vernichten.

Man wird daher bei der Beurteilung von Verunreinigungen der Gewässer durch Schmutzwässer, so wertvoll hierbei auch die biologische Unters. ist, die chemische Unters. nicht entbehren können; sie muß vielmehr, um mit Sicherheit die Art und den Grad der Verunreinigung festzustellen, mit der biologischen Unters. Hand in Hand gehen. (Journ. f. Landw. 40. 409—74. 22/6.; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 22. 137—54. 1/8. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Bernh. Müller, Über eigenartige Glasätzmethoden. Der Vf. beschreibt die von ihm erfundene Ätztechnik, die Linienätzung. Sie beruht darauf, daß hochprozentiger Flußsäure unter entsprechender Vorsicht konz. Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel in genügender Menge zugesetzt wird. Dadurch tritt das Fluorsilicium als Gas auf, und die Gasblasen können linienartige (Linienbad) und andere Effekte erzeugen. (Sprechsaal 44. 361—64. 15/6. Chem. Lab. Fachschule f. Glasindustrie Zwiesel. Bayr. Wald.)

Portevin, Über die Chromstahle. Vf. hat Chromstahle auf 1300° erhitzt und sie langsam innerhalb 75 Stdn. abkühlen lassen. Die Unters. ergab alsdann, daß die Chromstahle, welche 0,12°/o Kohlenstoff und 13,04, bezw. 17,38°/o Cr enthielten, eine Härte wie gewöhnliche halbharte Kohlenstoffstahle und eine dem Ferrit analoge Struktur besaßen. Wurden diese Chromstahle von neuem auf 1100° erhitzt und innerhalb 4 Stdn. erkalten gelassen, so zeigten sie die bisher beschriebene Martensitstruktur mit geringen Spuren von Troostit, wobei sich die Härte nach Shore verdoppelt, nach Brinell verdreifacht hatte. Durch ein genügend langsames Abkühlen eines kohlenstoffarmen Chromstahles kann man also den Martensit, das Charakteristikum eines nicht in Gleichgewicht befindlichen Zustandes, völlig zum Verschwinden bringen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 64—66. [3/7.*])

Heinrich Loebell, Die flüssigen Brennstoffe und ihre Verwendbarkeit in Groß-Kraftmaschinen. Der Vf. gibt eine Übersicht über die in Betracht kommenden Brennstoffe (rohes Erdöl und Destillate), Braunkohlen- und Steinkohlenteeröle und Gemische von beiden, Steinkohlenteer, Vertikalretortenofenteer und Bzl. (Petroleum 6. 946—52. 3/6. Berlin.)

Patente.

Kl. 12 m. Nr. 237357 vom 17/4. 1910. [11/8. 1911].

Bariumoxyd, Ges. m. b. H., Hönningen a/Rh., Verfahren zur Gewinnung von Erdalkalihydraten und Sauerstoff aus Erdalkalicarbonaten und Erdalkalisulfiden. Erhitzt man Erdalkalicarbonate bei Ggw. von Oxyden von Schwermetallen, welche Superoxyde bilden, z. B. den Oxyden des Eisens oder Mangans mit Dämpfen von Stickstoffoxyden, so geben die Erdalkalicarbonate schon bei niedriger Temp. ihre Kohlensäure vollständig ab. Leitet man gleichzeitig oder nachträglich Wasserdampt und Luft oder Sauerstoff über das erhitzte Gemisch, so werden die bei Beginn der Operation gebundenen Stickstoffoxyde wieder entbunden, u. es bleibt ein Gemenge von Schwermetallsuperoxyd mit Erdalkalioxyd oder Oxydhydrat zurück. Wird dieses Gemisch mit Wasser oder wässerigen Laugen ausgekocht, so geht das Hydrat des Erdalkalis in Lösung über, und gleichzeitig wird unter Entwickelung von Sauerstoff das Schwermetallsuperoxyd zersetzt, indem wieder Schwermetallsuperoxyd entsteht. An Stelle der Behandlung mit kochendem Wasser kann man das Gemisch zunächst nur mit Wasserdampf behandeln. Der Wasserdampf wird dann zur B. von Erdalkalihydrat verbraucht, und es entweicht fast reiner, nur mit wenig Wasserdampf vermischter Sauerstoff. Nachdem die Entw. des Sauerstoffs beendet ist, kann man das entstandene Erdalkalihydrat mit W. oder wss. Laugen auslaugen. Will man die Ausbeute an Erdalkalihydrat steigern, so zersetzt man das Gemisch von Erdalkalioxydhydrat und Schwermetallsuperoxyd mittels einer Lsg. des Sulfids des Erdalkalis. Es entsteht dann ebenfalls unter Sauerstoffentw. das Sulfid des Schwermetalles und eine doppelte Menge an Erdalkalihydrat. Die bei der Erhitzung der Erdalkalicarbonate mit den Metalloxyden entweichende Kohlensäure ist außer mit überschüssigem Wasserdampf und Luft auch noch mit den unverbrauchten und den im Erhitzungsprozeß wiedergebildeten Stickstoffoxyden gemischt. Durch Überleiten dieser Gase über Schwermetalloxyde oder über ein schwach erhitztes Gemisch derselben mit Erdalkalicarbonat werden die Stickstoffoxyde gebunden und so für eine weitere Operation nutzbar gemacht. Man kann sie aber auch, event. unter Benutzung des bei einer früheren Operation entwickelten Sauerstoffs, in Salpetersäure überführen und diese alsdann zur Auflösung von Erdalkalicarbonaten oder von Schwermetalloxyden oder Carbonaten einem Gemisch dieser Verbb. benutzen. Unter Entweichen von Kohlensäure entstehen dann die entsprechenden Nitrate der Erdalkalien, bezw. der Schwermetalle. Diese können wieder durch Erhitzen unter Überleiten von Wasserdampf und Sauerstoff oder Luft in Schwermetallsuperoxyd u. Erdalkalioxyd oder Hydroxyd übergeführt u. weiterverarbeitet werden. Statt die Erdalkalicarbonate mit Schwermetalloxyden oder Carbonaten zu mischen, kann man auch jede andere Schwermetallverb. verwenden, welche beim Erhitzen mit Wasserdampf, Sauerstoff oder Luft oder mit einem Gemnge dieser Dämpfe, bezw. Gase, in Oxyde übergeht. Man kann auch die Erdalkalicarbonate mit Lsgg. oder festen Salzen der Stickstoffsäuren mit Schwermetallen behandeln und dann dem Verf. unterwerfen.

Kl. 12 o. Nr. 237358 vom 31/10. 1909. [11/8. 1911].

Société Chimique des Usines du Rhône Anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier, Paris, Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. Wenn man übermangansaure Salze in annähernd berechneter Menge auf wss. Lsgg. der Salze des o-Nitrophenylnitromethans einwirken läßt, so erfolgt glatt die B. von o-Nitrobenzaldehyd. Sorgt man dafür, daß die Reaktionsfl. immer neutral oder nur sehr schwach alkalisch bleibt, so erreicht man nahezu theoretische Ausbeuten.

Kl. 12p. Nr. 237262 vom 6/8. 1909. [4/8. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Dehydroindigosalze, deren Kernhomologen, Substitutionsprodukten sowie der entsprechenden Dehydroderivate von indigoiden Farbstoffen mit nur einem Indoxylrest. Man erhält halogenierte Dehydroindigosalze, wenn man Halogen oder halogenentwickelnde Mittel auf die Salze von Deydroindigo sowie dessen Homologen und Substitutionsprodd. mit organischen SS. bei Ggw. von halogenwasserstoffbindenden Salzen einwirken läßt. Als solche seien z. B. genannt Salze organischer SS., wie Acetate, Benzoate usw., ferner Salze schwacher Mineralsäuren, z. B. Borax. Es ist nicht erforderlich, die fertigen Dehydroindigoverbb. zu verwenden; man kann auch Indigo sowie dessen Homologen und Substitutionsprodd. in halogenierte Dehydroindigosalze überführen, wenn die erwähnten Farbstoffe mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln bei Ggw. halogenwasserstoffsäurebindender Salze und einer organischen S., welche mit Debydroindigo ein Salz zu bilden vermag, behandelt. Sofern das halogenwasserstoffbindende Salz sich von einer solchen S. ableitet, kann auch ohne den Zusatz der letzteren selbst gearbeitet werden. Ebenso wie Indigo und dessen Derivate lassen sich auch solche indigoide Farbstoffe, welche nur einen Indoxylrest enthalten, sowie deren Dehydroderivate der Rk. unterwerfen. Die Darst. der halogenierten Dehydrosalze aus den angeführten Ausgangsstoffen geschieht zweckmäßig bei Ausschluß von W., doch ist die Ausführung der Rk. nicht an diese Bedingung gebunden, da z. B. auch 30% ig. Essigsäure verwendbar ist. — Je nach der Menge des angewandten Halogens und den Arbeitsbedingungen werden verschieden hoch halogenierte Prodd., z. B. Di-, Tri-, bezw. Tetrahalogendehydroindigosalze, u. durch

aufeinanderfolgende Einw. verschiedener Halogene gemischt halogenierte Dehydroindigosalze gebildet. - Wenn man zur Herst. gemischter Brom-Chlorderivate zuerst Brom einwirken läßt, so genügt hiervon etwa die Hälfte der theoretischen Menge, da bei der folgenden Behandlung mit dem stärkeren Halogen (Chlor) aus dem bei der Bromierung entstandenen Bromsalz das Brom in Freiheit gesetzt wird u. dann weiter bromierend wirkt. Die halogenierten Dehydrosalze sind im allgemeinen nur schwach, meist gelb bis mattgrün gefärbte, luft- und wasserbeständige Verbb. Sie lösen sich in den üblichen Mitteln leichter auf als die ihnen zugrunde liegenden Farbstoffe. Beim Erhitzen für sich tritt Zers. ein; beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln entstehen meist die freien halogenierten Dehydroindigoverbb. Durch Umsetzung der halogenierten Dehydrosalze, z. B. der Acetate oder Benzoate, mit Sulfiten entstehen die halogenierten Dehydroindigobisulfitverbb. — Das aus Indigo, Natriumacetat, Eg. und Brom dargestellte Dibromdehydroindigoacetat spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab, bei stärkerem Erhitzen sublimiert Bromindigo, beim Erhitzen in Trichlorbenzol entsteht eine braune Lsg. von Dibromdehydroindigo. Mit Reduktionsmitteln entsteht zunächst Dibromindigo, dann Dibromindigweiß. Patentschrift enthält noch Beispiele für die Darst. von Tri- und Tetrabromdehydroindigoacetat, sowie von Tetrachlordehydroindigoacetat von Dibromdehydroindigobenzoat u. von bromiertem, bezw. chloriertem Dehydroindigorotacetat aus Indirubin.

Kl. 12q. Nr. 237394 vom 16/9. 1910. [11/8. 1911].

Chemische Fabrik Gedeon Richter, Budapost, Verfahren zur Darstellung von in Wasser schwer löslichen Verbindungen des Leeithins und dessen Halogenderivaten mit Ferrohalogeniden. Es werden alkoh. Lsgg. von Ferrobromid oder Ferrojodid mit alkoh. Lsgg. von Leeithin, Bromleeithin oder Jodleeithin vermischt und die ausgefallenen Ndd. nach dem Abkühlen durch Eis mit A. ausgewaschen. Das Bromeisenleeithin bildet eine rotbraune, amorphe, geruchlose und geschmacklose M., in W., A. u. Ä. swl., ll. in Chlf., Tetrachlorkohlenstoff u. Bzl. Das Prod. enthält etwa 12% Brom und 3½%. Eisen. — Das Jodeisenleeithin gleich im Aussehen und im Verhalten gegen Lösungsmittel dem Bromeisenleeithin. Jedoch ist es im Gegensatz zu der Bromeisenverb. auch in Ä. ll. Der durchschnittliche Gehalt an Jod beträgt 16%, der Eisengehalt etwa 3½%. Die Verbb. von Ferrobromid mit Bromleeithin und Ferrojodid mit Jodleeithin gleichen äußerlich den Leeithineisenhalogenverbb. Der Halogengehalt ist verschieden, je nach der Zus. des Halogenleeithins. Die Prodd. sollen therapeutisch verwendet werden.

Kl. 22 e. Nr. 237680 vom 3/6. 1906. [7/8. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Es werden die Substitutionsprodd. des 3-Oxy-(1)-thionaphthens mit Oxydationsmitteln behandelt. Der Farbstoff aus 5-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen und gelbem Blutlaugensalz fürbt Baumwolle aus der Küpe blaurot, derjenige aus 6-Nitro-3-oxy-(1)-thionaphthen braunrot u. der aus 5-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen rotstichig violett.

Kl. 38 h. Nr. 237319 vom 23/7. 1910. [7/8. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zum Bleichen von Stroh mit Hydrosulfiten. Die bleichende Wrkg. der Hydrosulfite wird gesteigert, wenn man sie bei erhöhter Temp., z. B. bei 60—70°, anwendet und den Lsgg. gleichzeitig Alkalien oder alkal. wirkende Mittel, wie Natriumphosphat oder Soda, zusetzt.