

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 23.

6. Dezember.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

W. A. B. W., *Einige Bedingungen chemischer Veränderungen*. Nimmt man an, daß der Energieinhalt eines Atoms sich aus Bewegungsenergie und chemischer Energie zusammensetzt, so läßt sich mit Hilfe von Kräftediagrammen zeigen, daß zwei Atome nur dann in Verb. miteinander treten können, wenn sie auf gleichgerichteten Bahnen zusammenstoßen, und die Summe ihrer Affinitäten größer ist als die Summe ihrer lebendigen Kräfte. Äußere Bedingungen, welche die Geschwindigkeit der Atome erhöhen, vermindern die Möglichkeit ihrer Vereinigung. Unter gewissen Voraussetzungen müßte man dann aus den Bildungswärmen chemischer Verbb. die Bewegungsenergie der Komponenten vor der Rk. ableiten können. Ähnliche Betrachtungen werden zur Erklärung der Explosivität, der Restaffinität und der katalytischen Wrkg. des W. angestellt. (Chem. News 104. 175—77. 13/10. [22/9.])

FRANZ.

J. Franck und W. Westphal, *Über die Frage der Valenz bei der Ionisation der Gase*. (Vgl. MILLIKAN und FLETCHER, S. 926.) Im Gegensatz zu MILLIKAN und FLETCHER fanden die Vff., daß unter den von ihnen untersuchten, von X-Strahlen erzeugten positiven Ionen ca. 9% eine Doppelladung besaßen, da ihr Diffusionskoeffizient kleiner (etwa halb so groß) war als derjenige der übrigen Ionen. Auch bei den Verss. von MILLIKAN u. FLETCHER lagen nach Ansicht der Vff. positive Ionen mit Doppelladung vor, allerdings in sehr geringer Anzahl, so daß die beiderseitigen Resultate hier eigentlich nur quantitativ voneinander abweichen. Es wird nötig sein, die Bedingungen für die Erzeugung mehrwertiger Ionen genauer zu untersuchen. Auch die Resultate von TOWNSEND (vgl. S. 1096) scheinen zugunsten der Anschauung zu sprechen, daß mehrwertig geladene Ionen in Gasen sehr wohl existieren können. (Philos. Magazine [6] 22. 547—51. Oktober. [Juli.] Berlin. Univ. Phys. Inst.)

BUGGE.

A. S. Eve, *Über die Zahl der von den  $\beta$ -Strahlen und den  $\gamma$ -Strahlen aus Radium C erzeugten Ionen*. (Vgl. S. 1098.) Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Zahl der pro ccm und Sekunde im Abstand von 1 cm von einem Curie Radium C in Luft bei Atmosphärendruck erzeugten Ionen ( $K'$ ) beträgt für  $\gamma$ -Strahlen  $3,74 \times 10^9$ . Die Gesamtzahl ( $N'$ ) der Ionen, die pro Sekunde von den  $\gamma$ -Strahlen von einem Curie Radium C in Luft bei Atmosphärendruck erzeugt werden können, ist  $1,1 \times 10^{15}$ . Die entsprechenden Werte für  $\beta$ -Strahlen sind annähernd  $K = 1,3 \times 10^{11}$  und  $N = 4,0 \times 10^{14}$ . Die Gesamtzahl der Ionen, die ein  $\beta$ -Teilchen durchschnittlich nach seinem Austritt aus Ra C in die Atmosphäre erzeugt, beträgt daher  $1,2 \times 10^4$ , was ca. 48 Ionen pro cm entspricht. Das  $\beta$ -Teilchen muß demnach, wenn es ein Molekül ionisiert, durch ca. 180 Moleküle hindurchgehen, vorausgesetzt, daß der Radius eines Moleküls  $10^{-8}$  cm beträgt. Unter der Annahme, daß ein  $\gamma$ -Strahl ein Quantum mit linearer Bahn ist, beträgt die Gesamtzahl der Ionen pro Quantum

bei einem durchschnittlichen Fluge  $3 \times 10^4$ ; pro cm der Bahn werden 1,2 Ionen erzeugt. Der Wärmeeffekt der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen läßt sich unter der Voraussetzung berechnen, daß die Ionisation ein Maß für die verausgabte Energie ist. Wenn 1 g Radium mit seinen 4 nachfolgenden Zorfallsprodd. einen Wärmeeffekt von 110 Cal. pro Stde. hat, verteilt sich dieser Effekt auf die verschiedenen Strahlen wie folgt:  $\alpha$ -Strahlen 103 Cal.,  $\beta$ -Strahlen 2,0 Cal.,  $\gamma$ -Strahlen 4,5 Cal. Die bei der Erzeugung eines Ions verausgabte Energie berechnet sich zu 5,2 Erg., und der Radius des Moleküls zu  $0,46 \times 10^{-8}$ , ein Resultat, das der Größenordnung nach stimmt. (Philos. Magazine [6] 22. 551—62. Oktober. [April.] Montreal.) BUGGE.

**W. Nernst, Der Energieinhalt fester Stoffe.** Die vorliegende Abhandlung bringt die ausführliche Versuchsbeschreibung u. die Mitteilung des Zahlenmaterials, dessen theoret. Verwertung bereits referiert wurde (NERNST, LINDEMANN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494; C. 1911. I. 1732 u. NERNST, S. 1304). Die *Messungen der wahren spezifischen Wärme* wurden meist nach der Methode von EUCKEN ausgeführt (Physikal. Ztschr. 10. 586; C. 1909. II. 1035), dadurch, daß die Substanz selbst durch einen bekannten elektrischen Strom erwärmt wurde. Die Verss. erstrecken sich über Temp. bis herab zur Siedetemp. des fl. Wasserstoffs, u. es machte besondere Schwierigkeiten, das Platinwiderstandsthermometer für diese Temp. zu eichen. Als Fixpunkte dienten die Siedepunkte der festen Kohlensäure, des Sauerstoffs u. Wasserstoffs. Bei der Unters. der Metalle wurden diese in Form von Blöcken, die zur Einführung des Widerstandsdrahtes eine Bohrung hatten, in das durch fl. Wasserstoff z. B. gekühlte Vakuumgefäß eingebaut. Salze und andere schlecht leitende Substanzen wurden in ein mit dem Heizdraht umwickeltes Silbergefäß gefüllt. Die Verss. erstreckten sich auf folgende Substanzen: *Blei, Silber, Kupfer, Aluminium, Zink, Paraffin, Glas, monokliner und rhombischer Schwefel, Eis, Ferrocyankalium, Oxalsäure, Natriumhydrophosphat, Kaliumbromid, Diamant, Graphit, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Silberjodid, Jod, Silberchlorid, Quarz* (krystallinisch u. amorph), *Bleichlorid, Benzol*. Alle Verss. zeigen, daß der Energieinhalt amorpher und krystallinischer Stoffe bei sehr tiefen Temp. außerordentlich klein wird, in qualitativer Bestätigung der Quantentheorie. Zur quantitativen Beschreibung der Versuchsergebnisse muß diese jedoch durch die Formel von NERNST und LINDEMANN erweitert werden. Zum Schluß der Abhandlung wird darauf hingewiesen, daß das *Wärmethorem* des Vfs. wahrscheinlich ein Teil eines allgemeineren Gesetzes ist. (Ann. d. Physik [4] 36. 395—439. 13/10. [17/8.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

**Gwilym Owen, Notiz über die Erzeugung von Kernen in Luft durch intensive Abkühlung.** (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 465; C. 1911. I. 1404.) Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß in staubfreier, durch 3 Wochen langes Verweilen über  $P_2O_5$  getrockneter Luft beim Abkühlen auf die Temp. der fl. Luft in großer Menge kleine Kondensationskerne gebildet werden. Ob diese Kerne Aggregate von Wassermolekülen oder von Luftmolekülen sind, läßt sich schwer unterscheiden. Jedoch sprechen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zugunsten der Luftmolekülhypothese. (Philos. Magazine [6] 22. 563—66. Oktober. [7/4.] Liverpool. Univ. HOLT Physics Lab.) BUGGE.

**C. Nicolescu Otin, Notiz über die Darstellung von Lithiumpersulfat.** Die Elektrolyse einer konz. Lsg. von Lithiumsulfat in  $H_2SO_4$  (Dichte 1,2—1,5) bei ver-

schiedenen Stromdichten u. einer Kühlung bis  $-20^{\circ}$  ergab wohl Lithiumpersulfat (nach den Resultaten der Titration des aktiven O), das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde dann eine möglichst konz. Überschwefelsäurelsg. elektrolytisch hergestellt, die freie  $H_2SO_4$  mit  $BaCO_3$  entfernt, die reine  $H_2S_2O_8$ -Lsg. stark gekühlt und Lithiumcarbonat eingetragen. Die filtrierte Lsg. ergab, im Vakuum eingekocht, einen rosa gefärbten Rückstand von 81,86% Lithiumpersulfat u. einem Rest an Lithiumsulfat. Das Präparat zers. sich an der Luft wie andere Persulfate mit steigender Geschwindigkeit in Sulfat, Schwefelsäure und O. — Zur Herst. der konz. Perschwefelsäurelsg. arbeitete der Vf. in einer Diaphragmenzelle, die mit Eiskochsalzmischung gekühlt wurde; Anolyt:  $H_2SO_4$  von D. 1,3—1,5; die innere Tonzelle enthielt  $H_2SO_4$  von D. 1,175; Kathode war ein gerolltes Bleiblech, Anode ein die Tonzelle ringförmig umschließender Platindraht; Stromdichte an der Anode in Amp./qcm 1,05—1,13; Badspannung 4,7 bis 5,2 Amp. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 919. 15/10. [Juli.] Charlottenburg.) BLOCH.

J. L. R. Hayden, *Elektrolytische Korrosion des Eisens durch direkten Strom*. Leitet man durch eine wss. Lsg. eines Salzes unter Anwendung einer eisernen Anode einen elektrischen Strom, so ist die durch die Gewichtsabnahme der Anode bestimmte *Korrosion des Eisens* nicht ohne weiteres durch die Strommenge bestimmt, da das Eisen in einen passiven Zustand, in dem die Korrosion völlig ausbleibt, oder in einen aktiven Zustand, in dem die Korrosion durch das FARADAY'sche Gesetz bestimmt ist, übergehen kann. Die Bedingungen, unter denen die beiden Zustände auftreten, konnten nicht mit aller Sicherheit ermittelt werden, da in einigen Fällen unter anscheinend identischen Umständen jeder der beiden Zustände zu beobachten war. Es konnte aber festgestellt werden, daß alkal. Rk. des Elektrolyten oder die Ggw. von Nitraten oder Dichromaten den passiven Zustand des Eisens herbeiführen; äußerlich ist dieser Zustand durch das Auftreten von Ferrisalzen u. eine höhere Potentialdifferenz in der Zelle gekennzeichnet. Andererseits rufen Chloride u. Sulfate den aktiven Zustand hervor, der zur B. von Ferrosalzen führt. Eine auch nur momentan vorhandene hohe Stromdichte begünstigt die Passivität des Eisens. Durch vergleichende Verss. wurde gefunden, daß zu einer Dichromatlsg. mehr  $NH_4Cl$  als zu einer Nitratlsg. gegeben werden muß, um die passivierende Wrkg. aufzuheben; Sulfate wirken viel weniger aktivierend als Chloride. (Journ. Franklin Inst. 172. 295—308. Okt.) FRANZ.

J. H. Vincent, *Elektrische Experimente mit Quecksilber in Röhren*. Der Vf. beschreibt verschiedene *Lumineszenzeffekte*, die beim Durchgang einer elektrischen Bogenentladung durch *Quecksilberdampf* in Röhren auftreten. Er unterscheidet, nach dem Bild, zu dem der Bogen im rotierenden Spiegel ausgezogen wird, den „Halsbandeffekt“ (stetiges Leuchten, bei dem die Länge des Hg-Bogens rhythmisch vergrößert und verkleinert wird), den „Fächereffekt“ (periodisches Leuchten bei intermittierendem Bogen) und den „Bandeffekt“ (stetiges Leuchten bei konstanter Bogenlänge). — Bei der Verwendung von Quarzquecksilberlampen beobachtet man, wenn der Strom plötzlich unterbrochen wird, ein deutliches grünliches Nachleuchten des *Quarzes*. Durch Erhitzen des Quarzes kann man das nach kurzer Zeit erlöschende grüne Leuchten wieder reproduzieren, auch wenn der Quarz mehrere Monate im Dunkeln gehalten worden ist. Dieselbe Phosphoreszenz tritt auf, wenn man geschmolzenen Quarz dem Licht einer Quecksilberlampe aussetzt. Krystallisierter Quarz gibt den Effekt nicht. (Philos. Magazine [6] 22. 506—33. Oktober. London. Paddington Techn. Inst.) BUGGE.

L. Vanino und E. Zumbusch, *Über verschiedene experimentelle Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff*. Vf. berichten über eine größere Reihe von

vergeblichen Verss. zur Darst. von Wismutwasserstoff. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Arch. der Pharm. 249. 483—93. 23/10. [7/8].)

DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

**Ssaposchnikow**, *Über die Entzündungsfähigkeit der Mischungen von Chlormethyl und Luft*. Mischungen von Methylchlorid u. Luft sind nur in sehr engen Grenzen ihres Gehalts an  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (10—15 Vol.-%) brennbar; auch innerhalb dieser Grenzen fordern sie zu ihrer Entzündung eine sehr hohe Temp. und explodieren nur unter der Wrkg. eines elektrischen Funkens oder eines weißglühenden Platindrahts. — Die Verbrennungswärme des Methylchlorids beträgt nur 3099 Cal. pro kg. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 384. 15/10.) HÖHN.

**R. F. Brunel**, *Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid und zur Kenntnis der dabei ins Spiel kommenden katalytischen Wirkungen*. Die vorliegenden Verss. bilden die erste Stufe zur Ermittlung der Änderung der freien Energie bei einigen Rkk. zwischen organischen Verb. von verhältnismäßig einfacher Struktur, die eine Berechnung des Unterschiedes in ihrem Gehalt an freier Energie u. weiterhin des Unterschiedes der von den verschiedenen Radikalen ausgeübten Affinität ermöglichen würde. Obwohl Vf. bei der genannten Umlagerung schließlich übereinstimmende Resultate erhalten hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1000; C. 1911. I. 1801), war die Berechnung der freien Energie nicht möglich, denn es ist keineswegs als unzweifelhaft vorauszusetzen, daß die beiden Verb. bei höherer Temp. in denselben Verhältnisse existieren. Zunächst war eine Kenntnis des Dissoziationsgrades sowohl als auch der Natur der durch Wiedervereinigung der Dissoziationsprodd. gebildeten Bromide erforderlich. Vf. wendet sich zunächst gegen die von MICHAEL und LEUPOLD (LIEBIGS Ann. 379. 263; C. 1911. I. 1194) auf der Annahme des gänzlichen Fehlens irgendwelcher katalytischen Wrkgg. aufgebaute Annahme eines statischen, nicht dynamischen Gleichgewichtes bei derartigen Umlagerungen. Vf. zeigt, daß starke katalytische Wrkgg. bei der genannten Umlagerung sich nicht nur als möglich, sondern als unvermeidlich erweisen. Die hier gültige Erklärung steht mit keiner der bekannten Tatsachen in Widerspruch und kann auch auf die MICHAEL und LEUPOLD'schen Verss. angewandt werden. Im Falle einer so außergewöhnlichen Annahme, wie der eines „statischen Gleichgewichtes“, genügt es aber, sie als unnötig nachzuweisen.

Die Verss. des Vfs. ergaben folgende Resultate. Die Dissoziations- (und Umlagerungs-)geschwindigkeit des Iso-, bezw. des Tertiärbutylbromids ist starker Veränderung durch katalytische Wrkgg. fähig. Die Dissoziationsprodd. bleiben bei der Wiederabkühlung auf  $100^\circ$  fast ganz unvereinigt. Die Wiedervereinigung geht sehr langsam vor sich bei jeder Temp. oberhalb derjenigen, bei der die Fl. im Ballon sich verdichtet. Derselbe Katalysator wirkt nicht gleich stark auf das Verhalten der beiden Bromide. Auch wenn nach kurzer Zeit keine Dissoziation zu bemerken ist, so findet dieselbe vermutlich später doch immer statt. Die Oberfläche der Flüssigkeitsphase, wenn dieselbe vorhanden ist, übt einen starken katalytischen Einfluß aus, scheinbar aber vielmehr auf die Dissoziations- und Vereinigungsgeschwindigkeit, als auf die Umlagerung als solche. Vf. sieht im Gegensatz zu MICHAEL und LEUPOLD den Dissoziationszustand mit KONOWALOFF als wesentliche Zwischenstufe bei der untersuchten Umlagerung an. Die Einzelheiten der im experimentellen Teil mitgeteilten zahlreichen Erhitzungsverss. lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Zur Best. der DD., zur beliebigen langen Be-

obachtung des Dissoziationsgrades und zur Verwendung von zur späteren Analyse ausreichenden Substanzmengen hat Vf. einen App. konstruiert, der im Original abgebildet ist. (LIEBIGS Ann. 384. 245—71. 20/10. [29/7.] Syracuse. N.-Y. U.S.A. Chem. Lab. d. Univ.)  
POSNER.

Anton Kailan, *Über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25°*. Absoluter Alkohol wurde aus genau nach der Vorschrift von WINKLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3612; C. 1905. II. 1718) gereinigtem, ca. 99,8<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. A. durch zweimalige Dest. über Calciumspänen dargestellt. D.<sup>25</sup><sub>4</sub> ergab sich im Mittel aus 7 Bestat. zu 0,785129 ± 0,000003; demnach kann für das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols bei 25° der Wert 0,78513 angenommen werden, wobei unter Berücksichtigung eines Fehlers in der Temperaturbest. von 0,01° die Unsicherheit kaum mehr als eine Einheit in der 5. Dezimale betragen dürfte. — Da der Wert von dem MENDELEJEWS (0,78522) nicht unwesentlich abweicht, wird eine Korrektur bei den früheren Verss. des Vfs. über Veresterungsgeschwindigkeit organischer SS. notwendig (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 15. 106; Monatshefte f. Chemie 30. 1; C. 1909. I. 911. 989); in den betr. Formeln ist für  $w$  stets ( $w - 0,013$ ) einzusetzen. — Neuere Veresterungsverss. mit Benzoesäure und HCl als Katalysator ergaben Werte, die innerhalb der Versuchsfehler gut mit den berechneten übereinstimmen. — Fir die Best. des Wassergehalts in Äthylalkohol ist die Best. der D. der reaktionskinetischen Methode auch bei Wassergehalten unter 0,1% überlegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2881—84. 21/10. [4/10.\*])  
HÖHN.

Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-körper*. XI. Mitteilung. *Über  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure*. (X. Mitteilung: S. 78.) Als primäre  $\alpha$ -Nitrocarbonsäuren werden solche mit der Gruppe  $\text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , d. h. Nitroessigsäure selbst, als sekundäre solche mit der Gruppe  $\cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  u. als tertiäre solche mit der Gruppe  $\cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bezeichnet. Ein Repräsentant der letzten Klasse ist die  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Als Ausgangsmaterial für die Darst. dieser S. dient das von PILOTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1878; C. 98. II. 474) beschriebene  $\alpha$ -Nitroisobuttersäurenitril. Da das Nitril nach dem Verf. von PILOTY in sehr schlechter Ausbeute erhalten wird, so haben es die Vf. nach einem neuen Verf. durch Oxydation des  $\alpha$ -Hydroxylaminoisobuttersäurenitrils mittels  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. dargestellt. Durch direkte Verseifung läßt sich das Nitril nicht in die S. überführen. Sie wird erhalten, wenn man aus dem Nitril über das Nitroisobutyrimidomethylätherchlorhydrat den  $\alpha$ -Nitroisobuttersäuremethylester darstellt und diesen mit konz. HCl verseift. Der Konstitutionsbeweis der S. wird außer durch die Analyse dadurch erbracht, daß sich ihr Ammoniumsalz in wss. Lsg. durch salpetriger S. unter  $\text{CO}_2$ -Entw. in das Propylpseudonitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{NO}_2$ , überführen läßt.

$\alpha$ -Nitroisobuttersäurenitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$ . Aus Hydroxylaminoisobuttersäurenitril in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels  $\text{KMnO}_4$  bei höchstens 30°. Öl,  $\text{Kp.}_{12}$  73°. — Nitroisobutyrimidomethylätherchlorhydrat,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ . Beim Einleiten von HCl in die absol.-äth. Lsg. eines Gemisches von Nitroisobuttersäurenitril und absol. Methylalkohol unter Kühlung durch Eiskoehlsalzmischung. Weiße Krystalle. —  $\alpha$ -Nitroisobuttersäuremethylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Beim Eintragen des salzsauren Imidoäthers in W. Öl,  $\text{Kp.}_{12}$  73—74°. Gibt mit bei 0° gesättigtem  $\text{NH}_3$  das bei 117—119° schm.  $\alpha$ -Nitroisobuttersäureamid. —  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure. Beim Stehen des Methylesters mit einer bei —10 bis —20° mit HCl gesättigten, wss. Salzsäure. Prismatische Krystalle, F. 93—94°, zl. in W., sll. in A., Methylalkohol und Ä., weniger l. in k. Chlf.; swl. in  $\text{CS}_2$ . Läßt sich aus  $\text{CS}_2$  unter beträchtlichen Verlusten umkrystallisieren. Hält sich, trocken aufbewahrt, längere Zeit

unverändert; zerfließt schließlich unter Gasentw. zu einem blauen Öl, das mit farblosen, blau schm. Krystallen vermischt ist und die LIEBERMANNsche Rk. gibt. — *Ammoniumsalz*,  $C_4H_{10}O_4N_2$ . Weiß, zersetzlich. Gibt in wss. Lsg. mit  $NaNO_2$  und  $H_2SO_4$  unter Eiskühlung das Propylpseudonitrol. — *Na-Salz*,  $C_4H_8O_4NNa$ . Weiß, ll. in W. Beim Ansäuern der wss. Lsg. tritt Gasentw. und Blaufärbung ein. — *Phenylhydrazinsalz*,  $C_{10}H_{15}O_4N_3$ . Blättchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2891 bis 2897. 21/10. [25/9.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Wilhelm Steinkopf und Wiatscheslaw Malinowski, Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf negativ substituierte Nitrile.** Nach STEINKOPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1643; C. 1907. I. 1735) gibt das Trichloracetoneitril mit Methylalkohol und HCl statt des salzsauren Iminoäthers das Trichloracetamid; unter gleichen Bedingungen liefert das Nitroacetoneitril (STEINKOPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 617; C. 1909. I. 911) Nitroacetamid, während das  $\alpha$ -Nitroisobuttersäureitril (s. vorstehendes Ref.) in normaler Weise den salzsauren Nitroisobutyrimidomethyläther gibt. Die Vf. haben eine Reihe  $\alpha$ -halogensubstituierter Nitrile hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Methylalkohol und HCl untersucht, um den Einfluß der negativen Substituenten auf die Rk. festzustellen. — Chlor-, Brom- und Jodacetoneitril geben in normaler Weise die entsprechenden salzsauren Imidoäther, Dibromacetoneitril liefert ein Gemisch von salzsaurem Iminoäther und Säureamid, während Dichloracetoneitril, Tribromacetoneitril u. Dichlornitroacetoneitril nur die entsprechenden Amide geben.

*Chlorhydrat des Chloracetimidomethyläthers*,  $CH_2Cl \cdot C(O \cdot CH_3) : (NH)$ , HCl. Beim Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Chloracetoneitril und Methylalkohol. Krystalle. Gibt beim Eintragen in W. den öligen Chloressigsäuremethylester, der durch Überführung in das *Chloracetamid* (F. 120,5—121,5°) identifiziert wird. — *Dichloracetamid*. Beim Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Dichloracetoneitril und Methylalkohol. — *Trichloracetamid*. Beim Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Trichloracetoneitril und A. oder Dimethyläthylcarbinol. — *Chlorhydrat des Bromacetimidomethyläthers*,  $CH_2Br \cdot C(O \cdot CH_3) : (NH)$ , HCl. Beim Behandeln einer Lsg. von Bromacetoneitril und Methylalkohol in Ä. mit HCl. Nadeln, gibt mit W. den Bromessigsäuremethylester. — Aus Dibromacetoneitril, Methylalkohol und HCl entstehen Dibromacetamid und der salzsaure Dibromacetiminomethyläther, der durch Überführung in Dibromessigsäuremethylester, bezw. Dibromacetamid nachgewiesen wird. — *Tribromacetamid*. Aus Tribromacetoneitril, Methylalkohol und HCl. — *Salzsaure Jodacetimidomethyläther*,  $CH_2J \cdot C(O \cdot CH_3) : (NH)$ , HCl. Wie oben aus Jodacetoneitril. Krystalle, die sich beim Stehen rasch dunkel färben. Gibt mit W. den Jodessigsäuremethylester. — *Dichlornitroacetamid*. Aus Dichlornitroacetoneitril, Methylalkohol und HCl. — *Phenylnitroacetoneitril*,  $C_8H_8O_2N_2$ . Man führt das nach WISLICENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1755; C. 1902. II. 18) dargestellte aci-Phenylnitroacetoneitrilnatrium mittels Pb-Acetat in das Bleisalz über, suspendiert das trockene Pb-Salz in absol. Ä., zerlegt es unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mittels trockenen  $H_2S$  und läßt die äth. Lsg. im Vakuum eindunsten. Krystalle, F. 39—40°; zerfließt an der Luft zu einem dunklen Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2898—2904. 21/10. [25/9.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Technischen Hochschule.) SCHMIDT.

**Ernst Mohr, Zum Benzolproblem.** Vf. bemerkt zu der Mitteilung von PAULY (S. 1235), daß die der Konstitutionsformel I. auf S. 1236 zukommende Bruttoformel  $C_{13}H_6$  gegen das Gesetz der paaren Atomzahlen verstößt. Da die Grundlagen dieses Gesetzes, d. h. im vorliegenden Falle die Annahme der Vierwertigkeit des C, der Einwertigkeit des H und der Absättigung aller vorhandenen Affinitäten in

der KEKULÉschen und in der BAEYER-ARMSTRONGSchen Benzolformel enthalten sind ist es etwas problematisch, zur Entscheidung zwischen diesen eine Substanz heranzuziehen, die, sofern sie überhaupt dargestellt werden kann, sich in einem anderen Zustand der Sättigung befinden muß als die typischen aromatischen KW-stoffe. Vom Standpunkte des Gesetzes der paaren Atomzahlen sind die Analoga des hypothetischen KW-stoffs  $C_{13}H_9$ , Triphenylmethyl,  $C_{19}H_{16}$ , und etwa noch das Radikal des Diphenylstickstoffs,  $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2971. 21/10. [7/10].)

BUSCH.

F. Arndt, *Über aromatische Isothioharnstoffe und ihre Umwandlung in aromatische Orthothiokohlen säureester*. Aromatische Isothioharnstoffe, die bisher nicht bekannt waren, zum Beispiel Tolyliothioharnstoffe,  $CH_3C_6H_4S \cdot C:(NH)(NH_2)$  und  $CH_3C_6H_4S \cdot C:(NH)NHC_6H_5$ , können erhalten werden durch direkte Anlagerung der aromatischen Mercaptane (Thiophenole) an Cyanamide, eine Rk., die ohne Kondensationsmittel spontan und beim freien Cyanamid mit großer Leichtigkeit eintritt:  $C_7H_7S \cdot H + CN \cdot NH_2 = C_7H_7S \cdot C:(NH)NH_2$ . Die so erhaltenen aromatischen Isothioharnstoffbasen sind von den isomeren aliphatischen, z. B. der Benzylverb.,  $C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot C:(NH)NH_2$ , unterschieden durch charakteristische Fällungsrrk., insbesondere die Schwerlöslichkeit der Nitrate, die mit steigender Zahl der aromatischen Substituenten zunimmt. Außerdem vermag die Base (der Tolyliothioharnstoff) charakteristische, noch viel schwerer l. Doppelsalze mit Schwefelsäure, anderen SS. u. besonders Salpetersäure zu bilden, so daß man damit letztere quantitativ fällen kann. Die Tolybase bildet auch (im Gegensatz zur Benzylverb.) bei Einw. von salpetriger S. ein Nitrosoderivat,  $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot C:(NH)NH \cdot NO$  oder  $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot C:(NH)N : NOH$ . Diese Nitrosoverb. läßt sich in die Verb.  $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot NO$  überführen; durch Einw. von SS. wird aus der Nitrosoverb. unter gewissen Bedingungen die Base zurückgebildet, meist wird sie jedoch in das Tolyrhodanid u. N gespalten. Durch Einw. von  $NH_3$  geht die Nitrosoverb. in den Tolyester der Orthothiokohlen säure,  $C(SC_7H_7)_3$ , über. Solche aromatische Orthothiokohlen säureester sind auf andere Weise nicht zu erhalten. Der Tolyester z. B. ist nicht aus Tetrachlorkohlenstoff u. Thioresolnatrium zu erhalten; bei dieser Rk. bildet sich vielmehr der Tolyester der Orthothioameisensäure,  $CH(SC_6H_4CH_3)_3$ , eine Rk., die im Einfluß der drei negativen Arylgruppen auf das gemeinsame C-Atom ihre Erklärung finden dürfte. Eine Stütze dieser Annahme u. einen Beweis für die Konstitution bildet wohl die Tatsache, daß der Orthothiokohlen säureester durch Reduktion gespalten werden kann in Orthothioameisensäure und Mercaptan. Dieser Einfluß, der dem bei der leichten B. von Triphenylmethan aus  $CCl_4$  u. Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS ähnlich ist, ist bemerkenswert deswegen, weil die drei Arylgruppen nicht direkt, sondern durch Vermittlung je eines Schwefelatoms am C-Atom haften. Ferner erhält man aus dem Orthokohlen säureester ein Perbromid,  $C(SBr_2 \cdot C_6H_4CH_3)_4$ , ein Tetrabromid,  $C(SBr_2 \cdot C_6H_4CH_3)_2(SC_6H_4CH_3)_2$ , und ein Disulfoxyd,  $C(SOC_6H_4CH_3)_2(SC_6H_4CH_3)_2$ , während der Orthothioameisensäureester durch Brom u. Oxydationsmittel zum Tolydisulfid aufgespalten wird. Hier ist der Angriffspunkt des Broms am tertiären H zu suchen; dieses wird zunächst durch Br ersetzt (HBr-Entw.), der entstandene Körper  $BrC(SC_6H_4)_3$  zerfällt, ähnlich einer Ionisation, in Br u.  $C(SC_6H_4)_3$ , analog wie man dies beim Triphenylmethylchlorid annimmt; das Radikal:  $C(SC_6H_4)_3$  ist jedoch im Gegensatz zum Triphenylmethyl nicht existenzfähig und wird mit Br sofort zum Disulfid aufgespalten.

Ist das Cyanamid stärker negativ belastet, so bleibt die Rk. mit Thiophenolen aus. So gelang es nicht, Diphenylcyanamid u. Benzoylcyanamid mit p-Thioresol in Rk. zu bringen. Dagegen kann man trisubstituierte Isothioharnstoffe durch Addition von Mercaptanen an Carbodiphenylimid nach BUSCH, BLUME u. PUNGS,

(Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 513; C. 1909. II. 426) erhalten. — Phenol u. Cyanamid oder Benzoylcyanamid reagierten nicht.

Experimenteller Teil. *p*-Tolyliothioharnstoff,  $C_8H_{10}N_2S$ ; aus *p*-Thiokresol u. Cyanamid in Ä. oder in konz. wss.-alkal. Lsg.; man fällt aus der Lsg. in 20 bis 30%ig. Essigsäure mit Sodalsg.; Nadelchen (aus Bzl.); schm. bei etwa 110° unter Zers. in Tolylyceraptan und Dicyandiamid; zers. sich ebenso bei längerem Kochen in A.; wird durch bloße Berührung mit Silberls. entschweifelt (in die Ag-Salze des *p*-Tolylyceraptans u. des Cyanamids übergeführt) u. zers. sich mit Jodmethyl unter B. von Thiokresolmethyläther. Gibt nach der Pyridinmethode ein Dibenzoat,  $C_{22}H_{18}O_2N_2S$  (radial angeordnete Nadelchen [aus A.]; F. 122–123°), zers. sich dagegen bei der Benzoylierung nach SCHOTTEBAUMANN in *p*-Thiokresolbenzoat u. symm. Dibenzoylharnstoff (F. 212–214°). — Salze des *p*-Tolyliothioharnstoffs. Die Salze mit einem Äquivalent S. sind im Gegensatz zur freien Base gut beständig; sie zeigen zumeist einen schwachen, cocosnußartigen Geruch. — Acetat,  $C_{10}H_{16}O_3N_2S + H_2O$ ; Prismen; l. in 5–6 Tln. k. W. — Sulfat und Chlorid bilden Nadeln. — Nitrat,  $C_8H_{11}O_3N_2S$ ; aus der essigsäuren Lsg. mit  $HNO_3$ ; Blättchen; F. 173°. — Chromat; gelbe, wl. Nadeln. — Aus Lsgg. der Base in Ggw. von Schwefelsäure fällt die geringste Spur Salpetersäure (noch 1:100000) das Nitrat-Sulfat,  $3C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4 + HNO_3$ , aus; dünne, in k. W. swl. Tafeln mit eisblumenartiger Maserung (aus verd.  $H_2SO_4$ ); F. 253°; unl. in Lsgg., die lösliche Salze der Base enthalten. Dieser Verb. analoge, wl. Sulfatdoppelsalze bilden die meisten einbasischen SS. (HCl, HBr, HJ, HF,  $HNO_2$ ,  $HClO_3$ ,  $HMnO_4$ , HSCN und Ferrocyanwasserstoff, nicht aber Ferricyanwasserstoff, HCN, Phosphorsäure u. organische SS.). Die Rolle der Schwefelsäure kann von keiner anderen S. übernommen werden.

*Benzylisothioharnstoff*,  $C_8H_{10}N_2S$ ; schwammartige M. von Nadelchen (aus Bzl.); F. 103–104°, zerfällt dann sogleich in Benzylmercaptan und Dicyandiamid. — Salze. Sulfat u. Chlorid sind all.; am schwersten l. ist das Acetat,  $C_{10}H_{16}O_3N_2S + H_2O$ ; derbe, weiße Prismen (aus h.  $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure). — Nitrat; Blättchen. Die Lsgg. des Sulfats geben mit  $HNO_3$  und anderen SS. keine Fällung. — Nitrit,  $C_8H_{11}O_2N_2S$ ; Nadeln (aus A. + Ä.); schm. bei 126° unter Aufschäumen; l. in reinem W.; gibt beim Erhitzen N, Stickoxyd und Benzyldisulfid.

*Nitrit des Tolyliothioharnstoffs*; entsteht aus reinen, neutralen Lsgg. des Acetats oder Chlorids mit viel reiner konz. Lsg. von  $NaNO_2$ ; Nadeln, F. 112°; ll. in reinem W.; färbt sich am Licht gelb; zerfällt beim Erhitzen in Stickoxyde, Dicyandiamid und *p*-Tolyldisulfid. Bei Anwendung von unreinem  $NaNO_2$  oder von chemisch reinem  $KNO_3$  wurde nicht das Nitrit, sondern die freie Base erhalten. — *Nitroso-p-tolyliothioharnstoff*,  $C_8H_9ON_2S$ ; entsteht mit freier salpetriger Säure, z. B. beim Behandeln einer mit HCl angesäuerten Lsg. des Acetats mit reichlich überschüssigem  $KNO_3$ ; kurze, unbeständige, weiße Prismen (aus Methylalkohol); verpuffen bei etwa 112° lebhaft; unl. in Chlf., Ä., Bzl.; zers. sich beim Erwärmen mit A. unter N-Entw.; unl. in verd. SS.; gibt die LIEBERMANNsche Nitrosork.; wird von h. Alkali schnell zers. unter B. von Tolylyceraptan; gibt mit konz. HCl  $HNO_2$  u. Tolyliothioharnstoff; konz.  $H_2SO_4$  wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit; gibt mit Eg. oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren oder beim Verpuffen N und *p*-Tolylrhodanid,  $C_7H_7 \cdot S \cdot C : N$ . Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol u. einer Spur S. entsteht noch die Verb.  $C_8H_8O_2N_2S = CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot NO$  (?); gelbe Krystalle; verpufft bei etwa 130°.

*Orthothiokohlen säure tolylester*,  $C_{29}H_{28}S_4$ ; entsteht bei der Krystallisation des Nitrosokörpers aus Methylalkohol unter Zusatz von wss.  $NH_3$ ; flache Nadeln (aus Eg.); F. 147°; sl. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in h. A.; gibt bei kurzer Reduktion mit Eg. und Zinkstaub *Orthothioameisensäure tolylester*,  $C_{22}H_{22}S_2$ ; entsteht auch aus

$\text{CCl}_4$  und Na-Thiokresolat, leichter aus Chlf. und Na-Thiokresolat in alkoh. Lsg.; Blätter (aus A.); F.  $111^\circ$ ; wird ebenfalls durch Zinkstaub u. Eg. unter Mercaptanbildung reduziert. — *Perbromid des Orthothiokohlen säuretolylesters*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{S}_4$ ; aus dem Ester in Chlf. und überschüssigem Br in Chlf.; dunkelrote Blättchen; schm. unter  $100^\circ$ , zll. in Chlf., wird durch Ä. aus der Chloroformlsg. gefällt; geht an der Luft oder beim Fällen aus Chlf. mit Ä. und darauffolgendem Erhitzen in das *Tetrabromid des Orthothiokohlen säuretolylesters*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{S}_4$ , über; gelbe Nadeln (aus Bzl.); F.  $169^\circ$ ; zll. in Chlf., unl. in Ä. und A.; geht mit Bromdampf in das Perbromid, mit A. oder verd. NaOH in das *Disulfoxyd des Orthothiokohlen säuretolylesters*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$ , über; dieses entsteht auch aus Orthothiokohlen säuretolylester mit Eg. und konz.  $\text{HNO}_3$ ; flache Nadeln (aus A. oder Lg.); F.  $92^\circ$ .

*Phenyltolylisothioharnstoff*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NHC}_6\text{H}_5$ ; aus Phenylecyanamid und p-Thiokresol in Ä.; Nadeln (aus A.); F.  $148^\circ$ ; unl. in verd. Essigsäure. — Die Salze sind erheblich schwerer l. als die der Tolybase. — Sulfat, ll. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$ ; Nadeln (aus salzsäurehaltigem W.). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HNO}_3$ ; Nadeln; F.  $132^\circ$ . — Monobenzoat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$ ; entsteht nach der Pyridinmethode; Blättchen (aus A.); F.  $151,5^\circ$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN entstand einmal eine Verb. vom F.  $200^\circ$ , vermutlich das Dibenzoat. — *Phenylmethyltolylisothioharnstoff*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ; aus Phenyltolylisothioharnstoff in alkoh. Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; Nadelchen (aus Essigester); F.  $121^\circ$ . — *a,b-Diphenyltolylisothioharnstoff*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ ; man entschwefelt Diphenylthioharnstoff in Benzollsg. mit  $\text{HgO}$ , löst im Filtrat die berechnete Menge Thiokresol und läßt eindunsten; schwach vanilleartig riechende Krystalle (aus A.); F.  $119-120^\circ$ , bildet swl. Salze.

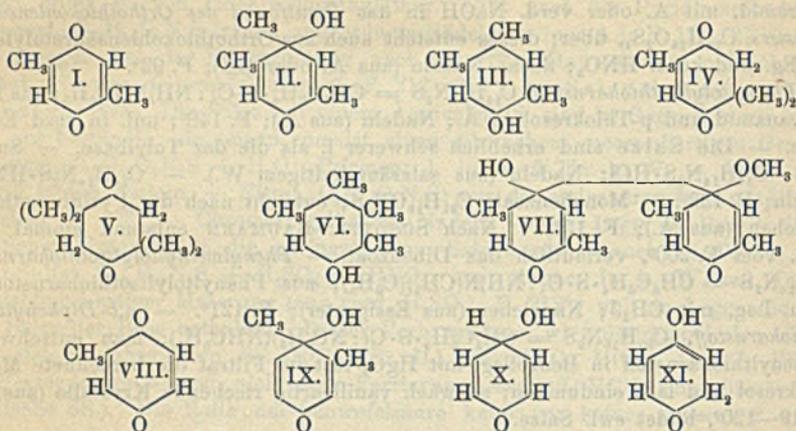
*Phenylcyanamid*. Das beim Stehen oder Erwärmen sich bildende Polymerisationsprod. ist nicht *3-eso-Triphenylmelamin* (HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3223), sondern eine lockere *Additionsverb. von 2 Molekülen desselben mit 1 Mol. Phenylecyanamid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_6$ ; mit verd. S. wird das Triphenylmelamin herausgelöst und bildet, mit  $\text{NH}_3$  gefällt und aus W. krystallisiert, dünne Nadeln, aus A. Prismen vom F.  $210^\circ$ ; auch beim Kochen der *Additionsverb.* mit W. geht das Triphenylmelamin in Lsg. Die Verb. entsteht auch, wenn man Triphenylmelamin und Phenylecyanamid gemeinsam in wenig h. A. löst. (LIEBIGS Ann. 384. 322—51. 20/10. [15/8.] Chem. Lab. Univ. Kiel.)

BLOCH.

Eugen Bamberger und Louis Blangey, *Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylo- und Toluchinon*. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Chinone und Chinole.) Wie die Vff. schon vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1625; C. 1903. II. 31) mitgeteilt haben, nehmen gewisse Chinone unter der Einw. von GRIGNARDS Reagens die Elemente eines Paraffins (Wasserstoff u. Alkyl) unter Chinolbildung auf, wobei jedoch zahlreiche Nebenrkk. auftreten. Vorstehende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung dieser Rkk., was beim p-Xylochinon einigermaßen, beim Toluchinon nur unvollkommen erreicht wurde. Abgesehen von der Reduktion des p-Xylochinons (I.) zum Xylohydrochinon vereinigt sich Xylochinon mit Methan in den Verhältnissen 1:1 (Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ ), 1:2 (Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) und 2:1 (Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ), doch treten von den entstehenden Verb. verschiedene Isomere u. gleichzeitig weitere Umwandlungsprodd. auf. In reinem Zustande wurden bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylochinon (I.) folgende 6 Verb. isoliert: *ψ-Cumochinon* (II.), *ψ-Cumenol* (III.), *Dihydrotrimethylchinon* (IV.), *Tetramethyldiketoheexamethylen* (V.), *Prehnitenol* (VI.) und *p-Dixylochinolmonomethyläther* (VII.). Weniger genau wurde die Rk. zwischen Toluchinon (VIII.) und Methylmagnesiumjodid untersucht. Hier wurden, abgesehen von Toluhydrochinon nur 3,4-Dimethylchinol (IX.) p-Xylochinon (I.) u. p-Xylohydrochinon isoliert. Als Haupt-

prod. entstand eine braune, amorphe Säure, deren Natur nicht ermittelt werden konnte.

In Analogie zu den hier gemachten Beobachtungen schließen die Vff., daß auch bei der Reduktion der Chinone zu Hydrochinonen die beiden Wasserstoffatome sich nicht direkt an die beiden Sauerstoffatome, sondern in 1,2-Stellung (X.) oder 1,4-Stellung (XI.) addieren u. daß die zunächst erzeugten alicyclischen Systeme sich erst nachträglich in echte Benzolderivate umlagern, wie dies auch bei anderen Rkk. der Chinone von THIELE und von POSNER angenommen worden ist.



Experimenteller Teil. Die komplizierte Aufarbeitung der bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf *p*-Xylochinon und Toluchinon entstehenden Prod. ist im Original in Form von umfangreichen Tabellen mitgeteilt und läßt sich im Referat nicht wiedergeben. Es sollen daher hier nur die neu untersuchten Verbb. beschrieben werden. Die Aufzählung der überhaupt isolierten Reaktionsprodd. ist schon oben gegeben worden.

Aus *p*-Xylochinon (I.) und Methylmagnesiumjodid: *ψ*-Cumochinol, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> (II.). Farblose, radial gruppierte Nadeln, F. 116—116,5°. Mit Dampf wenig flüchtig, zwl. in k. W., sl. in Ä., A., Bzl. — *p*-Dixylochinolmonomethyläther, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (VII.). Weiße Nadelchen, F. 220—220,5° nach vorherigem Erweichen, swl. in h. W., ll. in h. A. und k. Aceton, wl. in k. Natronlauge. Entfärbt sodahaltiges Permanganat sofort. Liefert im Gegensatz zu den monocyclischen Chinolen mit *p*-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid nicht Azokörper, sondern Hydrazone, und zwar nur Monohydrzone. — *Acetylverb.*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Weiße Nadelchen aus A. oder Lg., F. 191 bis 192°, ll. in h. A. — *Mono-p-nitrophenylhydrazon*, C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, (analog VII.), aus dem Dichinoläther und *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat. Goldgelbe Kryställchen aus Amylalkohol, F. 272—272,5°, wl. in k., orangerot l. in h. Natronlauge, bei Zusatz von A. carmoisinrot. Citronengelb l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Monosemicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (analog VII.), aus dem Dichinoläther und Semicarbazid. Weiße Blättchen aus Eg., F. 272—273° nach vorherigem Sintern, swl. in k., wl. in h. A. Scheint mit einem Mol. Eg. zu kristallisieren. — *Dihydrotrimethylchinon*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (IV.). Stark lichtbrechende, monokline Säulen oder Nadeln aus Gasolin oder W., F. 86°. Riecht campherähnlich. Sehr leicht flüchtig mit Dampf, zll. in h. W., sl. in A., Ä., Bzl. Die wss. Lsg. färbt sich bei Alkalizusatz citronengelb und nimmt allmählich gelbgrüne Fluorescenz an. Liefert mit *p*-Nitrophenylhydrazin zwei isomere *p*-Nitrophenylhydrazone, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, die durch Krystallisation aus Eg. getrennt werden. 1. Braune bis orangerote Nadelchen mit blauem Metallschimmer. Sintert

über 300°. Zers. sich bei 306—308°, swl. in k. Eg., unl. in k., violettrot l. in h. Natronlauge, orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$ . 2. Orange gelbe bis braune Blättchen oder Nadeln aus Toluol, F. 244,5—245,5°. Leichter l. in allen Lösungsmitteln, als das Isomere, unl. in k., violettrot l. in h. Natronlauge, blutrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Bis-Semicarbazon des Dihydratrimethylchinons*,  $C_{11}H_{18}O_2N_6$ . Weiße Krystalle aus Eg. + A. Schwärzt sich gegen 400°, F. nicht erkennbar. — *Tetramethyldiketohexamethylen*,  $C_{10}H_{18}O_2$  (V.?) Farblose Prismen von rhombischem Habitus aus Gasolin oder W. Riecht borneol- oder pfefferminzartig. Sehr leicht mit Dampf flüchtig, ll. in h. W., zvl. in k. A. Wird von Alkalien hellgelb gefärbt, ist aber darin nicht merkbar löslich. — *Bis-Semicarbazon*,  $C_{12}H_{22}O_2N_6$ . Weiße Nadelchen, F. 330° unter Aufschäumen; zll. in k. Eg., swl. in W. —  *$\psi$ -Cumenol*,  $C_9H_{12}O$  (III). Farblose Nadeln aus W., F. 70,5—71,5°. Sehr leicht mit Dampf flüchtig, l. in Alkali. — *Prehnitenol*,  $C_{10}H_{14}O$  (VI). Weiße Nadeln aus PAe., F. 82,5—83,5°, erweicht bei 81°. Ziemlich leicht mit Dampf flüchtig. Gibt in wss. Lsg. mit  $FeCl_3$  weißlichgelbe Trübung, swl. in W.

Aus *Toluchinon* (VIII.) und Methylmagnesiumjodid: *3,4-Xylochinol* (*3,4-Dimethylchinol*) (IX). Rotbrauner Sirup. Liefert mit p-Nitrophenylhydrazin *3,4-Dimethylbenzoldazo-p-nitrophenyl*,  $C_{14}H_{18}O_2N$  (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1424 C. 1902. I. 1206), das auch aus 4-Amino-1,2-xylool u. p-Nitronitrosobenzol entsteht. Orangerote Nadeln aus Eg. u. Lg., F. 135—135,5°, zll. in h. A. (*4-Amino-1,2-xylool*, Aus 1-Nitro-3,4-xylool mit Eisenpulver und Essigsäure, F. 48,5—49°). (LIEBIGS Ann. 384. 272—322. 20/10. [26/7.] Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Polytechnikums.)

POSNER.

L. Rosenthaler, *Entgegnung an P. H. Wirth* (S. 1219). Vf. bemerkt im Anschluß hieran, daß bei Verwendung von verdünnteren Lsgg. das Gleichgewicht einer *Benzaldehyd-Blausäure*lsg. durch die Ggw. von Emulsin nicht beeinflusst wird, während frühere Verss. (Biochem. Ztschr. 14. 247) darauf hindeuten schienen, daß das Gleichgewicht durch Emulsin nach der Nitrilseite verschoben wird. (Arch. der Pharm. 249. 510—11. 23/10. [6/9].)

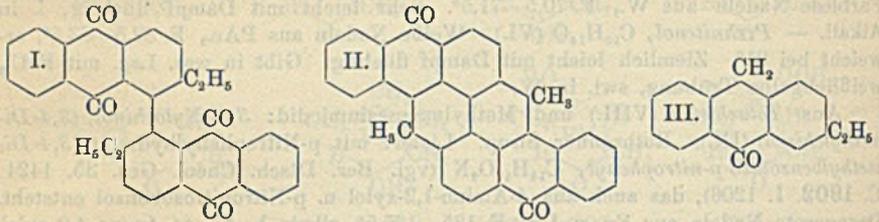
DÜSTERBEHN.

Wilhelm Steinkopf und Johann Sargarian, *Über die Zusammensetzung des Tannins*. Vf. haben in gleicher Weise wie ILJIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1731; C. 1909. II. 200) Handelstannine verschiedener Herkunft nach den verschiedenen, auch von ILJIN benutzten Methoden gereinigt und ihre Elementarzusammensetzung bestimmt. Die Angaben ILJINS, der Durchschnittswerte von C = 54,13% und H = 3,22% erhalten hatte, konnten dabei in keiner Weise bestätigt werden. Die von den Vf. gefundenen Werte, im Mittel C = 52,69% und H = 3,77%, stimmen vielmehr recht gut mit den auch sonst erhaltenen überein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2904—6. 21/10 [25/9.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

Roland Scholl, Julius Potschiwauscheg und Josef Lenko, *Synthetische Versuche in der Pyranthronreihe*. (Vgl. SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 512; C. 1910. I. 1027.) Durch Kondensation von 2,2'-Diäthyl-1,1'-dianthrachinonylen lassen sich auch solche Pyranthronhomologe erhalten, in welchen sich die Alkyle in den zwischen die beiden Anthrachinonkomplexe eingegliederten Benzolkernen befinden. So läßt sich *2,2'-Diäthyl-1,1'-dianthrachinonyl* (I) zu *Bz, Bz'-Dimethylpyranthron* (II.) kondensieren, wenn auch bei beträchtlich höherer Temp. als die Dimethylverb.; entsprechend verhält sich *2,2'-Diisopropyl-1,1'-dianthrachinonyl*. Die Alkyle wirken in diesen Verb. hypsochrom. — Das *2,2'-Diisopropyl-1,1'-dianthrachinonyl* erwies sich als nicht kondensierbar; daraus folgt, daß die Pyranthronbildung in den anderen Fällen nicht über die Vorstufe

eines aldolartigen Prod., sondern direkt unter Abspaltung von 2 Mol.  $H_2O$  erfolgt. — Zur Darst. der als Ausgangsmaterial für die Pyranthronsynthesen dienenden 2-Alkylanthrachinone wurden die entsprechenden Alkylbenzole mit Phthalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  zu den alkylierten Benzoylbenzoesäuren (4-Alkylbenzophenon-2'-carbonsäuren) kondensiert, diese SS., deren glatte Kondensation zu den alkylierten Anthrachinonen sich mit  $H_2SO_4$  wegen eintretender Sulfurierung nicht durchführen ließ, zu den alkylierten Benzylbenzoesäuren (4-Alkyldiphenylmethan-2'-carbonsäuren) reduziert, die Benzylbenzoesäuren zu den alkylierten Anthronen kondensiert und diese zu den entsprechenden Anthrachinonen oxydiert. — 2-n-Propylanthrachinon ist nicht zu einem Homologen des aus 2-Methylanthrachinon entstehenden Anthraflavons kondensierbar.



Experimenteller Teil. I. Synthese des Bz-Bz'-Dimethylpyranthrons. 4-Äthylbenzoyl-o-benzoesäure (4-Äthylbenzophenon-2'-carbonsäure),  $C_{16}H_{14}O_3 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(C_2H_5)^2$ , entsteht aus Äthylbenzol u. Phthalsäureanhydrid mit  $AlCl_3$  in sd.  $CS_2$  (8 Stdn.); Nadeln (aus verd. A. oder Xylol), F. 122°. Gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erwärmen rotbraun unter Kondensation zum Anthrachinonderivat und gleichzeitiger Sulfurierung. — Gibt bei 72-stünd. Kochen mit Zinkstaub in 2-n. NaOH und ammoniakalischer Kupferlösung in nahezu theoretischer Ausbeute 4-Äthylbenzoyl-o-benzoesäure (4-Äthyl-diphenylmethan-2'-carbonsäure),  $C_{16}H_{16}O_3 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(C_2H_5)^2$ ; farblose Nadeln (aus verd. A. oder Eg.), F. 86°, zll. in den üblichen organischen Mitteln, schwach gelb in konz.  $H_2SO_4$  unter rascher Kondensation. — 2-Äthylanthron  $\rightleftharpoons$  2-Äthylanthranol-9,  $C_{16}H_{14}O = III.$ , aus 4-Äthylbenzoyl-o-benzoesäure mit 20 Tln. konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp. (5—10 Min.); mit W. fällt eine Mischung der 2 desmotropen Formen, mit Nadeln gemischte hellgelbe Krystalle (aus verd. A.), F. 67—75°, wl. in Lg. und Bzl., leichter in Eg. u. A. mit schwach grüner Fluorescenz, gelb in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erwärmen rot; l. sich in h. verd. NaOH vollständig zum Äthylanthranol. — Mit Br in Eg. entsteht 10-Dibrom-2-äthylanthron-9, das man nicht isoliert, sondern durch mehrstünd. Stehen der Lsg. und  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen in 2-Äthylanthrachinon,  $C_{16}H_{12}O_2$ , überführt; gelbliche Nadeln (aus A.), F. 108°; zll. in k. Eg., schwerer in A., rotgelb in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen grüngelb.

2-Äthylanthrachinon gibt mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,52°, durch einen Luftstrom bei 80° entfärbt) und etwas Harnstoff bei Zimmertemp. (15—20 Stdn.) 1-Nitro-2-äthylanthrachinon,  $C_{16}H_{11}O_4N$ ; gelblichbraune Nadeln oder Tafeln (aus Eg. oder verd. A.), F. 226°; orangegelbe l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen rot. — 1-Amino-2-äthylanthrachinon,  $C_{16}H_{13}O_2N$ , aus der amorph gefällten Nitroverb. mit wss.  $Na_2S$  bei 100° ( $\frac{1}{2}$  Stde.) in fast quantitativer Ausbeute; rote Nadeln (aus Eg. oder A.), F. 153 bis 154°, grünlichgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ , in der Hitze dunkelgelb. — Durch Diazotieren von 1-Amino-2-äthylanthrachinon in 20 Tln. konz.  $H_2SO_4$  mit  $NaNO_2$  und Umsetzen der mit W. verd. Diazoniumlsg. mit KJ erhält man 1-Jod-2-äthylanthrachinon,  $C_{16}H_{11}O_2J$ ; gelbbraune Blättchen (aus A.), F. 149°. — Gibt bei 1-stünd. Erhitzen mit der 4-fachen Menge Kupferpulver auf 240° in einer  $CO_2$ -Atmosphäre 2,2'-Diäthyl-1,1'-dianthrachinonyl,  $C_{32}H_{22}O_4 = I.$ ; Ausbeute ca. 50%. Gelbbraune

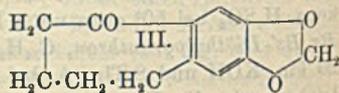
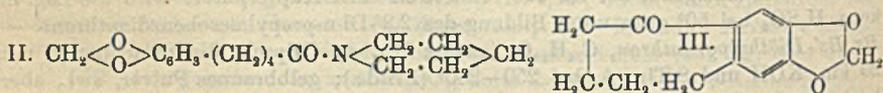
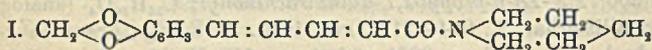
Prismen (aus Eg.), F. 315°; wl. in tiefsd. Mitteln, gelb in konz.  $H_2SO_4$ , bei Siedehitze violettrot unter Entw. von  $SO_2$ . — Beim Schm. mit alkoh. KOH und etwas Natriumacetat (260°) geht es über in *Bz, Bz'-Dimethylpyranthron*,  $C_{33}H_{18}O_2 = II$ ; Ausbeute ca. 50%. Braune Flocken, nicht krystallisierbar, F. weit über 300°; swl. in tiefsd. Mitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, zll. in sd. Nitrobenzol, violett in konz.  $H_2SO_4$ . Mit w. verd. NaOH und etwas Na-Hydrosulfit entsteht eine tiefviolette Küpe, die auf ungebeizte Baumwolle zieht; die Färbungen werden nach dem Auswaschen und Verhängen braungelb.

II. Synthese des *Bz, Bz'-Diäthylpyranthrons*. *4-n-Propylbenzoyl-o-benzoesäure* (*4-n-Propylbenzophenon-2'-carbonsäure*),  $C_{17}H_{16}O_3 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_7)^2$ , aus *n*-Propylbenzol mit Phthalsäureanhydrid und  $AlCl_3$  in sd.  $CS_2$  (9 Stdn.). Ausbeute gegen 90%. Da die *n*-Propylgruppe durch  $AlCl_3$  leicht isomerisiert wird, wurde die Konstitution der S. durch eine weitere Syntese aus *n*-Propylbenzoldmagnesiumjodid u. Phthalsäureanhydrid in Ä. sichergestellt. *p*-Jod-propylbenzol tritt mit Mg leicht in Rk., wenn man dieses durch äth.  $CH_3J$  anätzt. Propylbenzoylbenzoesäure bildet farblose Nadeln (aus viel mit HCl angesäuertem W., ca. 1:4000), F. 125—126°; sll. in Eg., zwl. in A., swl. in Wasser. Reizt zum Nießen. — Mit Zinkstaub in konz.  $NH_3$  u. ammoniakalischer Kupferlsg. entsteht *4-n-Propylbenzoyl-o-benzoesäure* (*4-n-Propyldiphenylmethan-2'-carbonsäure*),  $C_{17}H_{16}O_3 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_7)^2$ ; feine Nadeln (aus W.), F. 80—81°, wl. in Ä., ll. in A., Chlf., Eg. und Aceton. — Geht, bei Zimmertemp. in konz.  $H_2SO_4$  gelöst, über in *2-n-Propylanthron*  $\rightleftharpoons$  *2-n-Propylanthranol-9*,  $C_{17}H_{16}O$  (analog III.); gelbliche, mkr. Nadeln (aus verd. A.), F. 60—61°, teilweise l. in k. verd. NaOH, ll. in k. Ä., A., Chlf. u. Aceton. — Durch Stehen mit Br in Eg., dann  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen entsteht aus letzterem über 10-Dibrom-2-*n*-propylanthron-9 das *2-n-Propylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ ; feine, gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 98—99°, ll. in k. organ. Mitteln, rotgelb in konz.  $H_2SO_4$ , mit konz.  $HNO_3$  grüngelb, rot in verd. h. NaOH mit etwas Hydrosulfit. Gibt bei 10—20-stünd. Kochen mit  $HNO_3$  (D. 1,37) Anthrachinon-2-carbonsäure. Beim Verschmelzen mit KOH bis 350° bleibt es im wesentlichen unverändert. — Mit  $KNO_3$  in konz.  $H_2SO_4$  oder mit entfärbter  $HNO_3$  (D. 1,52) geht es über in *1-Nitro-2-n-propylanthrachinon*,  $C_{17}H_{15}O_4N$ ; gelbliche Tafeln (aus Eg.), F. 180°, unl. in Ä., swl. in A., leichter in Eg., ll. in Chlf., grüngelb in konz.  $H_2SO_4$ , in der Hitze rotbraun. — *1-Amino-2-n-propylanthrachinon*,  $C_{17}H_{15}O_2N$ , aus der Nitroverb. mit h., wss.  $Na_2S$ ; rote, lanzettförmige, metallisch glänzende Krystalle (aus Eg.), F. 172—173°, fast unl. in  $CS_2$ , swl. in Ä., A. u. Chlf., leichter in Eg. — *1-Jod-2-n-propylanthrachinon*,  $C_{17}H_{13}O_2J$ , aus der in konz.  $H_2SO_4$  dargestellten Diazoniumverb. mit KJ; lanzettförmige, goldglänzende Nadeln (aus Eg.), F. 148 bis 149°; rotbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Gibt bei 1-stünd. Erhitzen mit Kupferpulver in  $CO_2$  auf 200° *2,2'-Di-n-propyl-1,1'-dianthrachinonyl*,  $C_{34}H_{28}O_4$  (analog I); nicht deutlich krystallisierbar, F. 214—215°, swl. in k. A. u. Eg., braun in konz.  $H_2SO_4$ , bei ca. 80° dunkelgrün, bei ca. 220° violettrot. Mit Kupferpulver wird die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  bei 50° grün unter Bildung des *2,2'-Di-n-propylmesobenzdianthrons*. — *Bz, Bz'-Diäthylpyranthron*,  $C_8H_{22}O_2$  (analog II.), aus Dipropyldianthrachinonyl mit 20 Tln. KOH und 8 Tln. A. bei 250—260° (1 Stde.); gelbbraunes Pulver, swl., aber leichter als die Dimethylverb., in tiefsd. Mitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, zll. in sd. Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe, blau in konz.  $H_2SO_4$ . Gibt mit w. verd. NaOH und etwas Na-Hydrosulfit eine tief rotviolette Küpe von großer Verwandtschaft zur Pflanzenfaser; die Färbungen sind nach dem Auswaschen und Verhängen etwas heller als die mit Pyranthron erhaltenen.

III. Versuche in der Isopropylreihe. (Unter Mitwrg. von E. Böcker.) *4-Isopropylbenzoyl-o-benzoesäure* (*4-Isopropylbenzophenon-2'-carbonsäure*,  $C_{17}H_{16}O_3 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_7)^2$ , Darst. wie die der isomeren S.; feine Nadeln (aus

verd. A., F. 133—134°, ll. in Chlf., swl. in sd. W. (ca. 1 : 4000), unl. in Lg. — 4-*Isopropylbenzyl-o-benzoessäure* (4-*Isopropyldiphenylmethan-2'-carbonsäure*),  $C_{17}H_{18}O_2 = (CO_2H)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_7)^4$ , aus der Ketosäure mit Zinkstaub in sd. 2-n. NaOH und ammoniakal. Kupferlsg. (48 Stdn.); Ausbeute quantitativ. Blättchen (aus verd. A.), F. 111°. — Die Kondensation zu 2-*Isopropylanthron*  $\rightleftharpoons$  2-*Isopropylanthranol-9* erfolgt durch konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp. in 5—10 Min., ferner durch 1-stdg. Erhitzen mit 3 Tln.  $ZnCl_2$  auf 120—130°; gelbbraunes Öl, E. 0°. Gibt mit Br in Eg. analog der n-Propylverb. 2-*Isopropylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ ; gelbliche Nadeln (in  $CO_2$ -Strom sublimiert), F. 44—45°; zll. in A., Ä., Eg., Chlf., wl. in Aceton, rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Mit entfärbter  $HNO_3$  (D. 1,52) entsteht 1-*Nitro-2-isopropylanthrachinon*,  $C_{17}H_{13}O_4N$ , gelbliche Täfelchen (aus Eg.), F. 210—211°; unl. in Ä. u. Lg., swl. in A., leichter in Eg. u. Chlf., wl. in konz.  $H_2SO_4$  mit grünlicher Farbe, beim Erhitzen rotbraun. — 1-*Amino-2-isopropylanthrachinon*,  $C_{17}H_{15}O_2N$ , aus der Nitroverb. mit h., wss.  $Na_2S$ ; rote Blätter (aus Eg.) oder Nadeln (aus Eg.) mit grünlichem Oberflächenschimmer, F. 146°, beginnt schon vorher zu sublimieren. Wl. in A., grünlichgelb in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen rotbraun. — 1-*Jod-2-isopropylanthrachinon*,  $C_{17}H_{13}O_2J$ , aus der in konz.  $H_2SO_4$  mit  $NaNO_2$  dargestellten Diazoniumverb. mit KJ; gelbe Nadelbüschel (aus Eg.), F. 133—134°; rotbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ , beim Erhitzen unter Zers. rot. — 2,2'-*Diisopropyl-1,1'-dianthrachinonyl*,  $C_{31}H_{36}O_4$ , entsteht durch 1-stdg. Erhitzen des Jodkörpers mit 4 Tln. Kupferpulver in  $CO_2$  auf 200°; Ausbeute ca. 75%. Rhomboedrische Krystalle (aus Chlf.), F. 326°, wl. in den üblichen Mitteln, zll. in Chlf., zwl. in konz.  $H_2SO_4$  mit rotgelber, beim Erhitzen weinroter Farbe. Die Lsg. wird mit Kupferpulver bei 50° grün unter B. von 2,2'-Diisopropylmesobenzdianthron. (Monatshefte f. Chemie 32. 687—710. 18/10. [16/6.\*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

W. Borsche, *Über Tetrahydropiperin und Tetrahydropiperinsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat die Darst. der  $\delta$ -*Phenylvaleriansäure* (vgl. S. 1219) noch weiter vereinfacht und die dem Cinnamalaceton entsprechende  $\beta$ -*Cinnamylacrylsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : COOH$ , direkt zur  $\delta$ -*Phenylvaleriansäure* reduziert. Durch diese Verss., über die demnächst berichtet werden soll, wurde Vf. dazu geführt, das zu den Cinnamylacrylsäuren in naher Beziehung stehende *Piperin*, das *Piperidid der 3,4-Methylenedioxy-cinnamylacrylsäure* (I.) derselben Rk. zu unterwerfen. Beim Schütteln desselben in der 5-fachen Menge A. mit etwas in W. aufgeschwemmtem Palladiumkolloid u. Wasserstoffgas resultiert das *Tetrahydropiperin* =  $\delta$ -3,4-Methylenedioxyphenylvaleriansäurepiperidid,  $C_{17}H_{23}O_3N$  (II.); schwerfl., farbloses Öl,  $Kp_{16}$  280°; wird durch Erwärmen mit alkoh. KOH in Piperidin und *Tetrahydropiperinsäure*,  $C_{12}H_{14}O_4$ , zerlegt; letztere bildet aus 50%ig. A. farblose Blätt-



chen, F. 100—101°. *Methylester*: farb- u. geruchloses Öl,  $Kp_{16}$  193—195°. *Chlorid*: B. aus der S. mit  $PCl_3$  bei Wasserbadtemp.; dünnfl. Öl, das sich bei der Dest. zers.; bei 16 mm dest. zwischen 200—220° ein farbloses, zähes Liquidum, dessen letzte Anteile krystallin erstarrten, während ein dunkelbraunes, sprödes Harz zurückblieb und reichliches HCl entwich. Mit trockenem  $NH_3$  gibt es in der 10-fachen Menge trockenem Ä. *Tetrahydropiperinsäureamid*,  $C_{12}H_{15}O_3N = CH_2 \left\langle \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} \right\rangle C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot NH_2$ ; weiße Blättchen, aus sehr verd. Methylalkohol, F. 110°. — *Methylen-*

*dioxybenzosuberanon*,  $C_{15}H_{16}O_2N_2$  (III.), B. aus Tetrahydropiperinsäurechlorid in trockenem  $CS_2$  durch Umschütteln mit gepulvertem  $AlCl_3$  unter Eiskühlung u. Zers. mit sehr verd. HCl nach 12-stdg. Kochen bei Zimmertemp. *Semicarbon*,  $C_{13}H_{15}O_3N_2$ : weiße Nadeln, aus sd. A. (darin wl.), F. 238—239° unter lebhafter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2942—45. 21/10. [5/10.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)  
BUSCH.

A. Skita und H. H. Franck, *Über Alkaloidhydrierungen. (Reduktionskatalysen. V.)* Vorläufige Mitteilung. Wie der eine der Vff. bereits auf dem 83. Naturforscher- und Ärztekongreß in Karlsruhe mitgeteilt hat, haben sie schon seit längerer Zeit das etwas vereinfachte PAALSche Verf. auch auf die Alkaloide ausgedehnt, indem sie das Verf. dabei in der aus DRP. Nr. 230 724; C. 1911. I. 522, zu ersiehenden Weise, unter Anwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid für das Palladiumhydrosol umgestalteten. Hierbei findet die Wasserstoffaufnahme immer in der Weise statt, daß die leicht löslichen Doppelbindungen zuerst und sehr rasch, die schwerer löslichen bedeutend langsamer reduziert werden, so daß in vielen Fällen Partialreduktionen möglich sind. Das *Phoron*, das unter dem Überdruck von einer Atmosphäre Diisobutylcarbinol liefert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1633; C. 1909. I. 1929), geht bei einem Überdruck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre unter Aufnahme von nur 4 Atmosphären H in das *Valeron* über. — Eine analoge Beobachtung wurde auch bei den Strychnosalkaloiden gemacht: *Strychnin* liefert bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre und bei Zimmertemp. *Dihydrostrychnin*,  $C_{21}H_{24}O_2N_2$ ; weiße Nadeln, aus verd. Methylalkohol, F. 209—210°. Bei der Behandlung von Strychnin unter einem Überdruck von 3 Atmosphären bei 70° mit H entstand ausschließlich das *Tetrahydrostrychnin* (vgl. TAFEL, NAUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3291; C. 1901. I. 1169). In analoger Weise wird das Brucin in *Dihydrobrucin*,  $C_{23}H_{28}O_4N_2$ , übergeführt; kugelige Aggregate, aus Essigester, F. 115°. — Nur selten trat bei diesen Reduktionen eine Gelbfärbung des Pd ein, bevor die theoretisch erforderliche Menge H aufgenommen war. Wie zuerst W. MEYER bei der Hydrierung des Camphens zu Dihydrocamphen, worüber später berichtet wird, zeigte, kann auch dieser Nachteil vermieden werden.

Bei den Opiumalkaloiden Morphin und Kodein erfolgte diese Reduktion unter Zufügung genügender Mengen HCl in der wasserklaren Lsg. des Palladiumchlorürs ebenso glatt, wie in der schwarzen hydrosolischen des Pd; erst nachdem eine Absättigung der ungesättigten Substanz mit H eingetreten ist, füllt das Pd vollständig aus der Lsg. aus; bei dieser Reduktion ist jede Art von Schutzkolloid entbehrlich. — Morphin und Kodein absorbierten in Form ihrer ll. Hydrochloride sehr rasch je 2 Atome H. Das resultierende *Dihydromorphin*,  $C_{17}H_{21}O_3N$ , erwies sich als identisch mit dem von OLDENBERG (S. 694) erhaltenen Prod.; anstatt der von jenem angewandten Methode wurde nach der Reduktion das Pd abfiltriert und die alkal. gemachte Lsg. mit NaCl ausgesalzen. — Das *Dihydrokodein*,  $C_{18}H_{23}O_3N$ , zeigte, aus Weingeist unkristallisiert, den F. 65°. — *Chinin* und *Cinchonin* lieferten unter diesen Bedingungen die bekannten Dihydroverbb. *Dihydrochinin*,  $C_{20}H_{26}O_2N_2$ , und *Dihydrocinchonin*,  $C_{19}H_{24}ON_2$ . — *Piperin* absorbierte in salzsaurer Lsg. bei einer Atmosphäre Überdruck 4 Atome H unter B. von *Tetrahydropiperin*; stark basische Fl.,  $Kp_{14}$  261°. — Vff. nehmen an, daß bei den Chinaalkaloiden sowie beim Piperin eine Absättigung der aliphat. Doppelbindungen erfolgt ist. — Alle Alkaloide, die auf diese Art unter Anwendung von Palladiumchlorid reduziert wurden, sind auch der Reduktion mit etwas größeren Mengen Platinchlorid unterworfen worden, wobei sie sich in derselben Weise verhielten. Dagegen fielen bei den Strychnosalkaloiden bei dieser Form der Hydrierung auf Zusatz der Pd- oder Pt-Lsg. deren Doppel-

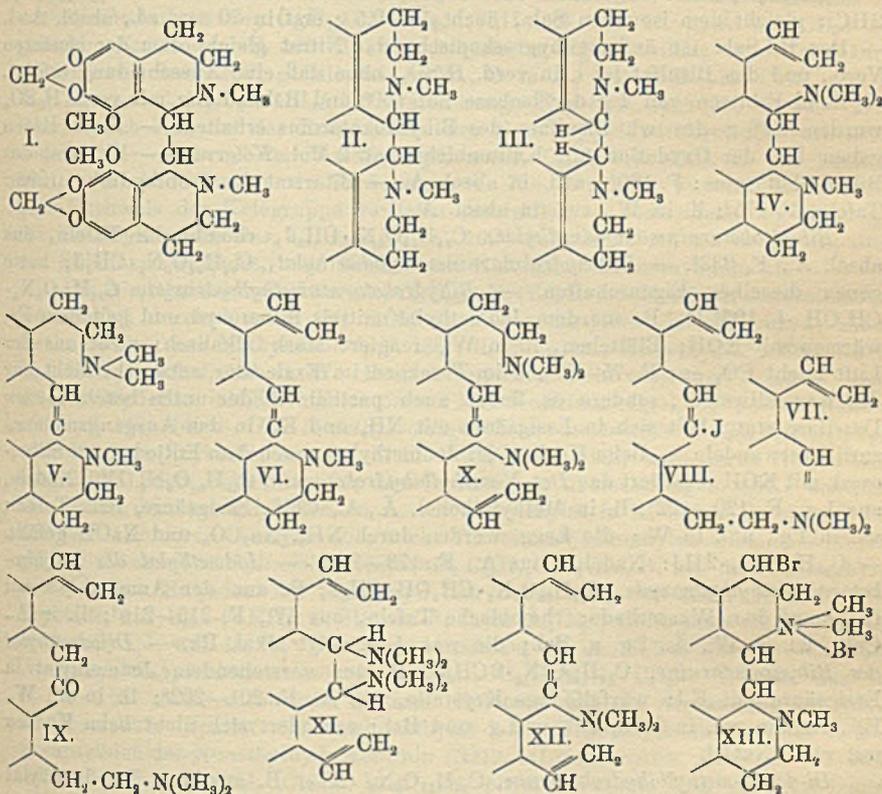
salze aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2862—67. 21/10. [2/10.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Martin Freund und Otto Kupfer, *Über isomere Bihydrokotarnine, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen*. Vff. haben das von FREUND und REITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2231; C. 1906. II. 438) dargestellte *Dihydrokotarnin*, das sie jetzt Bihydrokotarnin nennen, näher untersucht. Sein Verhalten gegenüber Br und bei der Oxydation (vgl. auch den experimentellen Teil) führte zu der Formel I. Das *Dibromsubstitutionsprod. des Bihydrokotarnins*,  $C_{24}H_{26}O_6N_2Br_2$ , entsteht nämlich einerseits aus dem Bihydrokotarnin durch Ersatz der beiden einzigen in den beiden Benzolkernen noch vorhandenen H-Atome durch Br, andererseits auch aus Bromkotarnin und Äthylenbromidmagnesium, ein Verhalten, das sich nur aus der symmetrischen Formel I. erklärt; das Dibromsubstitutionsprod. schm., aus A., bei 178°;  $C_{24}H_{26}O_6N_2Br_2 \cdot 2HBr$ : rhombische Prismen, aus A., F. 233—234° (vgl. auch Inaugural-Dissert. KARL LEDERER, Gießen 1909). Da die Formel I. aus zwei strukturechemisch gleichen Hälften besteht, deren jede ein asymmetrisches C-Atom enthält, so sind nach der Theorie drei verschiedene stereoisomere Formen zu erwarten. Es ist den Vff. gelungen, das Rohprod. in zwei isomere Basen zu zerlegen. Es war anzunehmen, daß von den beiden Basen die eine die nicht spaltbare Mesoform, die andere die zerlegbare rac. Mischung repräsentiere. Es gelang aber nicht, eins von den beiden Isomeren zu spalten. Dies weist darauf hin, daß beide Isomere Mesoformen repräsentieren, welche durch intramolekulare Kompensation bedingt sind. Da jedoch bei dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen C-Atomen die Theorie die Existenz von nur einer Mesoform voraussehen läßt, nehmen Vff. an, daß analog wie beim Coniin und Isoconiin der vorhandene N an den sterischen Verhältnissen der Moleküle mitbeteiligt ist. Durch das am asymmetrischen C befindliche H-Atom und die am N befindliche Methylgruppe kann die Existenz einer Cisform und einer Transform bedingt sein. Dadurch, daß zwei Cis- oder zwei Transhälften sich zu einem Molekül vereinigen, ließe sich im vorliegenden Fall die Existenz zweier durch intramolekulare Kompensation optisch-inaktiver Bihydrokotarnine erklären und durch die Formeln II. und III. wiedergeben. Wie diese beiden Formeln auf die stabile und labile Modifikation zu verteilen wären, läßt sich nicht entscheiden, auch geben sie keine Erklärung für das voneinander abweichende Verhalten, das die beiden Isomeren bei dem HOFMANNschen Abbau aufweisen (s. u.).

Wie schon FREUND und REITZ (l. c.) beobachtet haben, gibt das Bihydrokotarnin nur ein Monojodmethylat; ebenso verhält sich auch das Isobihydrokotarnin. Bei dem des Bihydrokotarnins konnten Vff. nachweisen, daß die Unfähigkeit zur Aufnahme eines zweiten Mol.  $CH_3J$  auf sterischer Hinderung beruht; wird das J-Atom durch OH ersetzt, so geht die Addition glatt vorstatten. — Sowohl das Mono-, wie das Dijodmethylat, wie auch das Monojodmethylat des Isobihydrokotarnins wurden dem HOFMANNschen Abbau unterworfen. Bei der Aufspaltung der beiden stereoisomeren Monojodmethylate entstanden zwei struktureisomere Des-Basen. Die Aufspaltung kann zu Formel IV. oder V. führen. Welche von diesen dem Des-N-methylbihydrokotarnin oder dem des Des-N-methylisobihydrokotarnin zuzuerteilen sind, ließ sich nicht bündig beweisen. Vff. bevorzugen für das erstere Formel IV. auf Grund seines Verhaltens gegen Br. Mit Jodmethyl reagieren beide Basen unter B. zweier struktureisomerer Monojodmethylate, von denen das des Des-N-methylbihydrokotarnins in HJ, Trimethylamin und eine Base  $C_{23}H_{23}O_6N$  (VI.) zerfällt, die Vff. unter Bezeichnung des Restes VII. mit *Kotarnyliden* Kotarnylidenhydrokotarnin nennen, das andere dagegen in HJ und eine Base mit zwei N-Atomen. Der Körper VI. gibt mit Jodmethyl ein noch

basische Eigenschaften aufweisendes Jodmethylat, was Vf. durch die Annahme erklären, daß das primär entstehende normale Jodmethylat sich zu einer Verb. VIII. aufspaltet, die Vf. Kotarnyliden-des-N-methyljodhydrokotarnin nennen und in der unten beschriebenen Weise eine halogenfreie Base IX. liefert.

Das Des-N-methylisobihydrokotarnin (V.) addiert  $\text{CH}_3\text{J}$  an das mit nur einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe beladene N-Atom, wie aus der B. der Base  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}_2$  bei der Aufspaltung (s. o.) hervorgeht. Diese Base nennen Vf. Di-des-N-methylisobihydrokotarnin; für sie halten sie die Formel X. für wahrscheinlich. Eine isomere Base wurde aus dem Dijodmethylat des Bihydrokotarnins gewonnen und als Di-des-N-methylbihydrokotarnin bezeichnet; wahrscheinlich kommt ihr Formel XI. zu. Die Verbb. X. und XI. addieren nur je ein Molekül  $\text{CH}_3\text{J}$ ; beide Jodmethylate spalten sehr leicht Trimethylamin ab und liefern beide dieselbe Verb., das Kotarnyliden-des-N-methylhydrokotarnin (XII.); diese vereinigte sich nicht mehr mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , ein Verhalten, das mit der Unfähigkeit der Verb. X. zur B. eines Dijodmethylates übereinstimmt.



Experimenteller Teil. Während FREUND u. REITZ (l. c.) bei der Darst. des Dihydrokotarnins von dem Kotarnin selbst ausgingen, wurde festgestellt, daß bei Anwendung von Kotarninchlorhydrat und einem großen Überschuß von Grignardreagens aus Mg, Ä. und Äthylbromid die Ausbeuten wesentlich besser werden. Das Bromhydrat des resultierenden Basengemisches schm. bei 228–229° und ließ sich mit sd. absol. A. oder über die Bisulfate trennen. Aus 185 g Rohbase erhielt man 138 g Bihydrokotarnin und 46 g der Isoverb. — *Bihydrokotarnin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}$  (l.); Rhomboeder mit zugespitzten Ecken, aus absol. A., F. 163–164°; 0,5 g l. in

7—8 ccm absol. A.; gibt mit ERDMANN'S Reagens eine blutrote Färbung; wird beim Erhitzen auf 160° nicht verändert. Verss., durch Kochen mit Nitrobenzol oder KOH eine Umlagerung in die Isobase zu erzielen, scheiterten, da unter Aminabspaltung Zers. erfolgte. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr$ : rhombische Krystalle, aus W. oder A., F. 228 bis 229°; 0,5 g l. in 7 ccm sd., absol. A., wl. in W. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HJ$ : Nadeln, aus absol. A., F. 228—230°; wl. in W. und absol. A. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl$ : rhombische Tafeln, aus A., F. 231—232°; 0,5 g l. in 3 ccm sd., absol. A. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HF$ : Nadeln, aus A. + W., F. 227—229°. — Nitrat: Oktaeder, aus absol. A. (darin wl.), F. 169—171°. — Bisulfat: swl., wird beim Anreiben mit verd.  $H_2SO_4$  sofort krystallinisch erhalten. — *Isobihydrokotarnin*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2$  (I.), erwies sich dem Bihydrokotarnin bis auf die geringere Löslichkeit in absol. A. gleich; F. 163—164° (Mischprobe 139—142°); 0,5 g l. in 13 ccm sd., absol. A. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HBr$ : Krystallform und F. wie die isomere Verb.; 0,5 g l. in 20 ccm absol. A.; ll. in W. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HJ$ : Eigenschaften wie die der isomeren Verb. —  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2HCl$ : gleicht dem isomeren Salz, doch sind 0,5 g erst in 20 ccm sd., absol. A. l. — Das HJ-Salz ist äußerst hygroskopisch, das Nitrat gleicht dem der isomeren Verb., und das Bisulfat ist l. in verd.  $H_2SO_4$ , ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. — Beim Erhitzen von 1 g der Isobase auf 160° und Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  wurden 0,96 g des wl. Bisulfats des Bihydrokotarnins erhalten. — Beide Basen gaben bei der Oxydation mit Kaliumbichromat 2 Mol. *Kotarnin*. — Bitartrat des Bihydrokotarnins: F. 180°; swl. in absol. A. — Bitartrat des Isobihydrokotarnins: Tafeln, F. 175°; ll. in W., zwl. in absol. A.

*Bihydrokotarninmonojodmethylat*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$ , rhombische Tafeln, aus absol. A., F. 233°. — *Isobihydrokotarninmonojodmethylat*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3J$ , hatte genau dieselben Eigenschaften. — *Bihydrokotarninmethylhydroxyd*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3OH + 10H_2O$ , B. aus dem Jodmethylat mittels Silberoxyd und gelinden Erwärmen mit KOH; Blättchen, ll. in W., reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft leicht  $CO_2$  an; F. 75—80°; beim Trocknen im Exsiccator entweicht nicht nur das Krystallwasser, sondern es findet auch partielle B. der unten beschriebenen Des-Base statt; läßt sich in Essigsäure mit  $NH_3$  und KJ in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln. — Beim Kochen des Jodmethylats, nach dem Entjoden mit Silberoxyd, mit KOH resultiert das *Des-N-methylbihydrokotarnin*,  $C_{28}H_{30}O_6N_2$  (IV.); Nadeln, aus Lg., F. 120—122°; ll. in Methylalkohol, Ä., A., Chlf., Essigsäure, Bzl., Toluol; wl. in Lg., unl. in W.; die Lsgg. werden durch  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$  und NaOH gefällt. —  $C_{28}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HJ$ : Nadeln, aus A., F. 173—175°. — *Jodmethylat des Bihydrokotarninmethylhydroxyds*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot CH_3OH \cdot CH_3J$ , B. aus der Ammonbase mit  $CH_3J$  auf dem Wasserbade; rhombische Tafeln, aus W., F. 215—216°; ll. in A., Chlf., wl. in W., Ä., Lg. u. Bzl.; die wss. Lsg. zeigt alkal. Rk. — *Dijodmethylat des Bihydrokotarnins*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2 \cdot 2CH_3J$ , B. aus vorstehendem Jodmethylat in Essigsäure mit KJ; würfelförmige Krystalle, aus A., F. 201—202°; ll. in A., W., Eg., Aceton, wl. in Chlf., unl. in Lg. und Bzl.; verändert sich nicht beim Kochen mit verd. NaOH.

*Di-des-N-methylbihydrokotarnin*,  $C_{28}H_{32}O_6N_2$  (XI), B. aus dem Dijodmethylat durch Entjoden auf dem Wasserbade mit Silberoxyd und Eintragen von Stangenkali in der Hitze; Nadeln, aus A., F. 118—120°; ll. in A., Lg., Methylalkohol, Chlf., Bzl., Essigsäure, wl. in Ä., unl. in W. Die Lsg. der Base in SS. wird durch  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  und Ätznatron gefällt. Das Chlorhydrat ist sll., das Bromhydrat bildet aus A. rhombische Tafeln, F. 166—168°, das Jodhydrat Nadeln, aus A., F. 160—162°. — *Jodmethylat des Di-des-N-methylbihydrokotarnins*,  $C_{28}H_{32}O_6N_2 \cdot CH_3J$ , Tafeln, aus absol. A., F. 113—115° nach vorherigem Sintern; spaltet sehr leicht Trimethylamin ab und gibt beim Erhitzen in absol. A. mit einer Lsg. von Na in absol. A. auf dem Wasserbade, bis alles Trimethylamin entwichen war, *Kotarny-*

liden-des-N-methylhydrokotarnin,  $C_{24}H_{25}O_6N$  (XII.); krystallinische M., F. 68—71°; l. in SS. mit intensiv gelber Farbe.

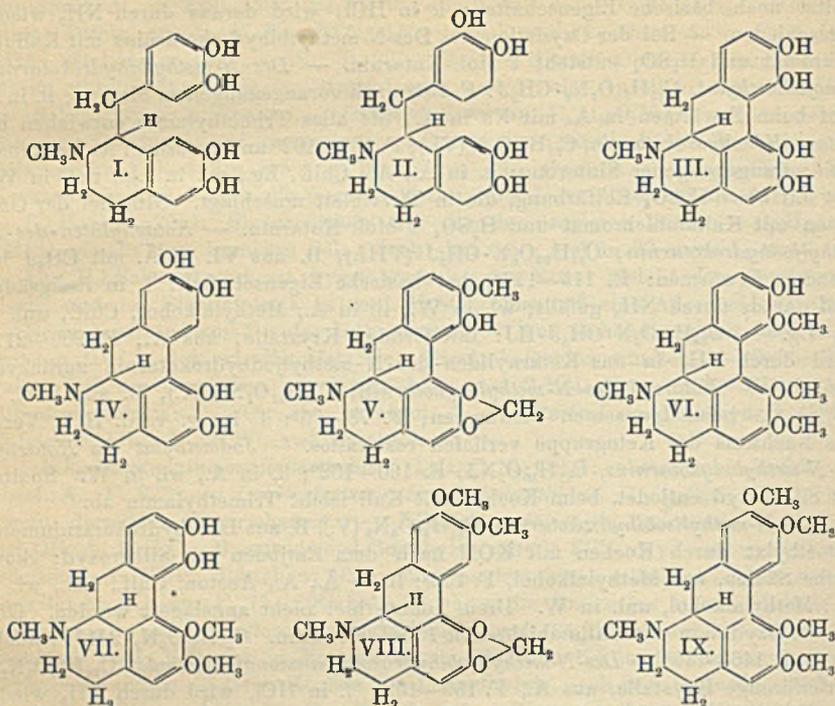
Des-N-methylbiihydrokotarnin (IV.) gibt in Eg. mit Br eine Verbindung  $C_{25}H_{30}O_6N_2Br_2$  (XIII.); Nadeln, aus A., F. 164—166°. Von den zwei Br-Atomen ist nur eines als Ion enthalten; l. in h. W., wird durch Alkali nicht verändert; besitzt noch basische Eigenschaften; l. in HCl, wird daraus durch  $NH_3$  wieder abgeschieden. — Bei der Oxydation des Des-N-methylbiihydrokotarnins mit Kaliumbichromat und  $H_2SO_4$  entsteht 1 Mol. Kotarnin. — Des-N-methylbiihydrokotarninmonojodmethylat,  $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot CH_3J$ : F. 151° nach vorangegangenen Sintern; ll. in A. Gibt beim Erwärmen in A. mit Na in A., bis alles Trimethylamin entwichen ist, Kotarnylidenhydrokotarnin,  $C_{23}H_{23}O_6N$  (VI.); F. 100—102° unter starkem Aufschäumen nach vorangegangener Sinterung; ll. in Ä., A., Chlf., Eg., wl. in Lg., unl. in W.; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  Rotfärbung, die in Tiefviolett umschlägt. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und  $H_2SO_4$  1 Mol. Kotarnin. — Kotarnyliden-des-N-methyljodhydrokotarnin,  $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J$  (VIII.), B. aus VI. in Ä. mit  $CH_3J$  bei gelindem Erwärmen; F. 115—117°; hat basische Eigenschaften; l. in Essigsäure, wird daraus durch  $NH_3$  gefüllt; wl. in W., ll. in A., Methylalkohol, Chlf., unl. in Ä., Lg. —  $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J \cdot HJ$ : tafelförmige Krystalle, aus A., F. 209—211°. Wird durch  $NH_3$  in das Kotarnyliden-des-N-methyljodhydrokotarnin zurückverwandelt. — Kotarnyl-des-N-methyloxykotarnin,  $C_{24}H_{27}O_7N$  (IX.), B. aus VIII. in 50% ig. A. beim langsamen Verdunsten; F. 73—75°; l. in w. verd. HCl; Verss. zum Nachweis der Ketogruppe verliefen resultatlos. — Jodmethylat des Kotarnyl-des-N-methyloxykotarnins,  $C_{25}H_{30}O_7NJ$ , F. 160—162°; ll. in A., wl. in W. Spaltet, mit Silberoxyd entjodet, beim Kochen mit Kali leicht Trimethylamin ab.

Des-N-methylisobiihydrokotarnin,  $C_{25}H_{30}O_6N_2$  (V.), B. aus Isobiihydrokotarninmonojodmethylat durch Kochen mit KOH nach dem Entjoden mit Silberoxyd; rhombische Säulen, aus Methylalkohol, F. 136°; ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Lg., Methylalkohol, unl. in W. Brom konnte hier nicht angelagert werden. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat 1 Mol. Kotarnin.  $C_{25}H_{30}O_6N_2 \cdot 2HJ$ : Nadeln, aus A., F. 146—149°. — Des-N-methylisobiihydrokotarninmonojodmethylat,  $C_{26}H_{33}O_6N_2J$ : würfelförmige Krystalle, aus A., F. 159—162°, l. in HCl, wird durch  $NH_3$  wieder ausgefällt. Beim Behandeln der Des-Isobase mit überschüssigem  $CH_3J$  scheiden sich neben dem beschriebenen, in A. wl. Jodmethylat in A. ll. Nadeln vom F. 177 bis 178° ab, deren Analyse aber nicht für ein Dijodmethylat stimmende Werte gab. — Di-des-N-methylisobiihydrokotarnin,  $C_{26}H_{33}O_6N_2$  (X.), B. aus dem Jodmethylat von V. durch Entjoden mit Silberoxyd und Behandlung mit Kali; säulenförmige Krystalle, aus Eg. +  $NH_3$ , F. 218—220°; ll. in Ä., Eg., Chlf., Bzl.; wl. in A., Lg., Methylalkohol, unl. in W. Jodhydrat: Prismen, aus A., F. 248° (Zers.). — Di-des-N-methylisobiihydrokotarninmonojodmethylat,  $C_{26}H_{33}O_6N_2 \cdot CH_3J$ : Würfel, aus A., F. 156—158° unter vorherigem Sintern. Entsteht auch bei Anwendung von  $CH_3J$  im Überschuß. Spaltet mit Natriumäthylat leicht Trimethylamin ab unter B. von Kotarnyliden-des-N-methylhydrokotarnin (XII.). (LIEBIGS Ann. 384. 1—38. 26/9. [26/6.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. des physik. Vereins und der Academie.)

BUSCH.

J. Gadamer, Über Corydalisalkaloide. (Die Alkaloide der Bulbocapningruppe.) 8. Mitteilung. (Vgl. Arch. der Pharm. 240. 92; C. 1902. I. 819.) Die Gruppe des Bulbocapnins, bestehend aus den Alkaloiden Bulbocapnin, Corytuberin und Corydin, hat inzwischen eine Erweiterung durch Aufnahme des Glaucins und vermutlich des von ASAHINA in *Dicentra pusilla* entdeckten Dicentrins erfahren, wodurch eine Unterteilung in die eigentliche Bulbocapningruppe, die zur Vermeidung von Verwechslungen von jetzt ab *Corytuberin*gruppe genannt wird, u. die *Glaucin*gruppe wünschenswert geworden ist. Alle diese Alkaloide sind Derivate des

Phenanthrens und lassen sich in genetischer Beziehung vom Apolaudanosin (I. u. II.) ableiten. Die Formeln I. und II. sind identisch; bei der Phenanthrenringbildung liefert I. die Formel III., II. die Formel IV. Nachstehend die Formeln des *Bulbocapnins* (V.), *Corydins* (VI.), *Corytuberins* (VII.), *Dicentrins* (VIII.?) und *Glaucins* (IX.).

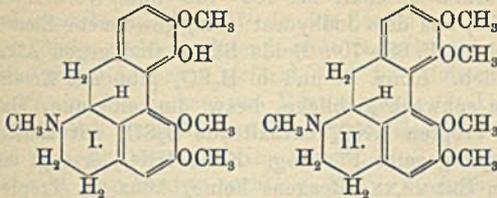


Die Tatsache, daß *Corydalis cava* Derivate der beiden Formeln III. und IV. liefert, nicht aber *Glaucium luteum* und *Dicentra pusilla*, erklärt Vf. mit der Annahme, daß die Alkaloide der Glaucingruppe sich erst nach völliger Verätherung der OH-Gruppen aus dem Apolaudanosin bilden, während die Alkaloide der Corytubergruppe vor der Verätherung durch Ringschluß entstehen. (Arch. der Pharm. 249. 498—502. 23/10. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**J. Gadamer**, *Über Corydalisalkaloide. (Die Untergruppe des Corytuberins.)* 9. Mitteilung. (Vergl. vorst. Ref.) Die von FRITZ KUNTZE ausgeführte Unters. des *Bulbocapnins* (erscheint später) hat ergeben, daß die vermuteten nahen Beziehungen zwischen *Bulbocapnin* und *Corydin* nicht bestehen, denn die von FREUND und JOSEPHI aufgestellte *Bulbocapnin*formel ist falsch. *Bulbocapnin* besitzt die im vorst. Ref. angegebene Formel; es gibt bei der Acylierung mittels Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid ebenso wie *Apomorphin* ein im Gegensatz zum Ausgangsmaterial inaktives Acylierungsprod., welches ein Acyl mehr enthält, als nach der Zahl der vorhandenen OH-Gruppen erwartet werden konnte. *Bulbocapnin* u. *Apomorphin* lassen sich auf dieselbe Grundsubstanz C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N zurückführen. *Bulbocapnin* färbt sich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs grün; dieses grüne Prod. gibt aus saurer oder dicarbonatalkal. Lsg. an Ä. einen roten Farbstoff ab.

Das *Corytuberin* besitzt nicht die Formel C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, sondern die Zus. C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N

(vgl. vorst. Ref.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid liefert es analog dem Apomorphin kein Dibenzoylderivat, sondern ein inaktives, nicht mehr basisches Tribenzoylcorytuberin. Der HOFMANNsche Abbau führte, nachdem die Phenolgruppen zuvor vollständig veräthert worden waren, zu Derivaten, wie sie vollkommen analog von PSCHORR aus Apomorphin erhalten worden sind; insbesondere glückte auch die Isolierung des 8-Äthylphenanthrens sowohl beim Abbau des Bulbocapnins, als auch bei demjenigen des Corytuberins und somit auch des Corydins. Damit war bewiesen, daß in den Alkaloiden der Corytuberin-Gruppe Phenanthrenderivate vorliegen. Die vollständige Verätherung der Phenolgruppen des Corytuberins ist



äußerst schwierig durchführbar und gelingt nur mit Hilfe eines Kunstgriffes. Bei Anwendung von Diazomethan ist es möglich, zunächst eine OH-Gruppe zu methylieren; hierbei entsteht ein Gemisch von zwei verschiedenen Corytuberinmonomethyläthern, dem Corydin und Iso-

*corydin* (I.). Eine Revision der empirischen Formel des *Corydins* führte zu der Zus.  $C_{20}H_{23}O_4N$  (s. vorst. Ref.).

Wie aus der Synthese des Glaucins (s. später) hervorgeht, kommt diesem die im vorst. Ref. angegebene Konstitution zu. Durch vollständige Methylierung des Corytuberins gelangt man zu einem mit dem Glaucin isomeren *Corytuberindimethyläther*, der also nur die Formel II. besitzen kann. Nun zwingen phylogenetische Gesichtspunkte und Substitutionsregelmäßigkeiten zu der Annahme, daß bei dem Corydin die einzig vorhandene OH-Gruppe im oberen Benzolkern der im vorst. Ref. angegebenen Formel enthalten ist. Zugleich ist daraus zu folgern, daß auch beim Corytuberin diese OH-Gruppe im gleichen Kern zu suchen ist. Dafür, daß auch die zweite OH-Gruppe des Corytuberins in eben diesem Benzolkern angenommen werden muß, führt Vf. eine Reihe von Gründen an. — Aus dem Verhalten gegen alkoh. Jodlsg., welche beim Bulbocapnin und Isocorydin den oberen Benzolkern unter B. tiefdunkelgrüner Verb. angreift, beim Corydin diesen Kern aber intakt läßt und dafür den hydrierten Pyridinkern oxydiert, schließt Vf., daß im Bulbocapnin und Isocorydin die OH-Gruppe in der 4-, im Corydin in der 3-Stellung sich befindet. (Arch. der Pharm. 249. 503—10. 23/10. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Oskar Keller, *Untersuchungen über die Alkaloide der Brechwurzel. Uragoga Ipecacuanha*. 1. Mitteilung. (Vgl. FRERICHS u. DE FUENTES TAPIS, Arch. der Pharm. 240. 390; C. 1902. II. 967.) Zur Unters. diente officinelle Riodroge, Carthagen-Ipecacuanha und die in Indien kultivierte Jahore-Ipecacuanha, u. zwar von den beiden ersteren nur die holzfreie Rinde, während die letztere Droge samt Holzteil verarbeitet wurde. Die grob gepulverten Drogen wurden zuerst mit Ä. allein perkoliert, wodurch eine geringe Menge eines alkaloidfreien Harzes entfernt wurde. Hierauf wurde das Pulver mit so viel wss.  $NH_3$  durchfeuchtet, daß eine krümelige M. entstand, diese im Perkolator mit Ä. übergossen, letzterer nach zwei Tagen abgelassen, der Auszug auf ca. 300 ccm eingedunstet und das ammoniakalische Destillat zur weiteren Extraktion benutzt. Nachdem dies 10-mal wiederholt war, begann in dem Auszug der Carthagenrinde nach dem Abdestillieren Cephaelin auszukristallisieren. Nach dem 15. Auszuge begann auch bei der Riorinde Cephaelin sich abzuschneiden. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der äth. Auszug der Jahorewurzel. Nachdem sich in dem Ä. nichts mehr löste, wurden die bis auf

etwa 300 cem eingeengten, ammoniakfreien Auszüge filtriert, mit Ä. bis auf 1000 cem verd. und die in Lsg. befindlichen Basen durch absol.-alkoh. HCl als Chloride gefällt. 1800 g Riorinde lieferten 2,3 g direkt auskristallisierte u. 23,5 g als Chlorid gefällte Base, 870 g Carthagenadroge, 5,5, bezw. 15,9 g Base, 1000 g Jahoredroge (infolge eines Verlustes) nur ca. 5 g Chloride. Die mit Ä. erschöpften Pulver wurden wieder mit  $\text{NH}_3$  durchfeuchtet und mit Chlf. zur Gewinnung des Psycho-trins ausgezogen. — Die gefällten Chloride bestanden fast nur aus Emetinhydrochlorid.

Das Cephaelin ist ll. in Holzgeist, A., Aceton, Chlf., swl. in Ä., PAc., Lg., verliert bei  $60^\circ$  2,54% an Gewicht, schm. unscharf bei  $104\text{--}105^\circ$  unter vorherigem ( $93^\circ$ ) Erweichen. Das reine, amorphe, aus dem Jodhydrat (s. u.) gewonnene Emetin verliert bei  $60^\circ$  fast nichts an Gewicht, F.  $68\text{--}70^\circ$ . Beide Basen sind gegen Alkaloidfällungsmittel ziemlich empfindlich. Konz. k. und h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt mit Emetin keine Färbung, mit Cephaelin eine schwach gelbliche, bezw. dunkelbraune, blau fluoreszierende Färbung, konz., 1 Tropfen  $\text{HNO}_3$  enthaltende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Emetin eine gelbliche, mit Cephaelin eine orangegelbe Färbung. Konz.  $\text{HNO}_3$  erzeugt mit beiden Alkaloiden eine orangegelbe, ERDMANNs Reagens keine, konz., 1 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. enthaltende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbgrüne Färbung. Molybdänschwefelsäure ruft beim Emetin eine prachtvoll smaragdgrüne, mehr als 24 Stdn. beständige, beim Cephaelin eine tiefrotviolette, dann in Braun, Olivgrün, Grün, Gelbgrün und Gelb übergehende Färbung, in Ggw. von 1 Tropfen rauchender HCl beim Emetin eine gelbgrüne, beim Cephaelin eine intensiv blaugrüne Färbung hervor. Formalinschwefelsäure gibt mit Emetin eine grüne, nach 4 Stdn. in Gelb übergehende, mit Cephaelin sofort eine beständige gelbe Färbung.

Emetinhydrochlorid,  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Krystallwarzen und -büschel aus 96%ig. A., F. nicht scharf bestimmbar.  $(\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl})\text{PtCl}_4$ , gelbes, amorphes Pulver, F.  $248\text{--}249^\circ$ , l. in A. u. h. W. ohne Zers.  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen aus h. 50%ig. A., zl. in W. und A.  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen aus h. W. oder 50%ig. A., F.  $228\text{--}230^\circ$ , zwl. in W. — Benzoylemetin,  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$ , hellgelbes, amorphes Pulver, F. unscharf zwischen  $96$  und  $106^\circ$ , ll. in A. und Chlf., unl. in Wasser und verd. HCl.  $[\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , hellweißgelbes Pulver; enthält 2  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen. — Das Emetinchlorhydrat reagiert mit Jodmethyl, doch konnte ein einheitliches Prod. nicht isoliert werden. Dagegen entstand bei der erschöpfenden Methylierung nach NÖLTING-HOFMANN ein quaternäres Jodid,  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{J}_2$ , gelbbraunliches, anscheinend krystallinisches Pulver, l. in W., wird aus der Lsg. durch Kalilauge unverändert wieder abgeschieden.  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , hellorangegelbes Pulver.

Das Emetin scheint demnach eine sekundär-tertiäre Base zu sein; es enthält wahrscheinlich 2 Methoxylgruppen u. wenigstens eine freie Hydroxylgruppe. (Arch. der Pharm. 249. 512—24. 23/10. Marburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Physiologische Chemie.

K. Gorter, *Ein neuer Ölsamen*. Es handelt sich um die „Sioer“ (sprich: Siuhr) Samen von *Skaphium lanceatum* Miq. (*Xanthophyllum lanceatum* J. J. S.), einer in Palembang (Sumatra) wildwachsenden Pflanze. Diese Samen enthalten 8,90% W., 39,17% Fett, 2,42% Asche, 6,32% Rohfaser, 5,44% N-Substanz, 37,75% N-freie Extraktstoffe. Das von den Eingeborenen als Speisefett benutzte *Sioerfett*, eine bei  $28^\circ$  halbfeste, durch Chlorophyll grüngefärbte M., erstarrt bei  $15^\circ$  vollständig und ist erst bei  $48^\circ$  völlig geschmolzen. Es zeigt folgende Konstanten: SZ. 12,2, VZ. 198,5, REICHERT-MEISZLSche Zahl 0, Jodzahl 36,6, F. der freien Fett-

säuren 54°, E. der freien Fettsäuren 51,5°, mittleres Mol.-Gew. der freien Fettsäuren 268. Das Sioerfett ist demnach dem Tengkawangfett (Borneotalg) sehr ähnlich. — In den Sioersamen findet sich außerdem ein giftiges Saponin, welches nicht in das Öl übergeht, sondern im Ölkuchen zurückbleibt. (Arch. der Pharm. 249. 481—82. 23/10. [Juni.] Buitenzorg.) DÜSTERBEHN.

**Clemens Grimme, Über Papilionaceenöle.** (Vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 53. 77; C. 1911. I. 898. 1301.) Botanische Beschreibung von 16 als Genußmittel in Deutschland und den deutschen Kolonien gebrauchten Hülsenfrüchten nebst Analysen der aus ihnen durch Extraktion mit Äther gewonnenen Öle. 1. *Kichererbsenöl*. Zu 5,1% in den Samen von *Cicer arietinum* L. Dunkelbraun, dünnflüssig, nicht trocknend, ohne Geruch und von angenehmem Geschmack. Die Fettsäuren sind braun gefärbt und bei Zimmertemp. halbflüssig. — 2. *Erbsenöl*. Zu 1% in den Samen von *Pisum sativum* L. Dunkelbraun, nicht trocknend, eigentümlich riechend und von fadem Geschmack. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind von butterartiger Konsistenz. — 3. *Saubohnenöl*. Die Samen von *Vicia Faba* L. var. major enthalten 1,07% dunkelbraunes, nicht trocknendes Öl. Die butterartig-krystallinischen Fettsäuren sind grünbraun gefärbt. — 4. *Wickenöl*. Zu 1,05% in den Samen von *Vicia sativa* L. Dunkelgrünbraun, nicht trocknend, eigentümlich riechend und unangenehm schmeckend. Die Fettsäuren sind fest u. von dunkelbrauner Färbung. — 5. *Zaunwickenöl*. Zu 1,4% in den Samen von *Vicia sepium* L. Dunkelgrün, nicht trocknend mit unangenehmem Geruch und Geschmack. Die abgeschiedenen Fettsäuren sind halbfest und grünbraun gefärbt. — 6. *Linsenöl*. Die Samen von *Lens esculenta* Mönch. enthalten 0,83% eines olivgrün gefärbten Öles von butterartiger Konsistenz. Die Ausscheidungen sind glänzend krystallinisch. Das Öl ist geruchlos, nicht trocknend und von fadem Geschmack. Die Fettsäuren sind halbflüssig und von dunkelbrauner Färbung.

7. *Erbsenbohnenöl*. Zu 1,22% in den Samen von *Cajanus indicus* Spreng. Gelb, bei Zimmertemp. stark ausscheidend, nicht trocknend, dünnflüssig, mit angenehmem Geruch und Geschmack. Die nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren sind braun gefärbt und ziemlich fest. — 8. *Mungobohnenöl*. Zu 1,85% in den Samen von *Phaseolus Mungo* L. Hellgelb, nicht trocknend, von butterartiger Konsistenz, mit angenehmem Geruch u. Geschmack. Die festen Fettsäuren sind hellbraun. — 9. *Bohnenöl*. Die Samen von *Phaseolus vulgaris albus* Haberle enthalten 1,32% schwarzbraunes, nicht trocknendes Öl. Die Fettsäuren sind tief dunkelbraun gefärbt und halbfest. — 10. *Feuerbohnenöl*. Zu 1,83% in den Samen von *Phaseolus coccineus* Lam. Rotbraun, nicht trocknend, dünnflüssig mit angenehmem Geschmack. Die braungefärbten Fettsäuren sind flüssig u. zeigen bei Zimmertemp. nur ganz geringe Ausscheidungen. — 11. *Mondbohnenöl*. Zu 1,0% in den Samen von *Phaseolus lunatus* L. Braun, nicht trocknend u. von butterartiger Konsistenz. Das Öl liefert bei der Verseifung braun gefärbte, feste Fettsäuren. — 12. *Öl der unschönen Bohne* (*Phaseolus inamoenus* L.). Zu 1,26% in den Samen, braun, halbflüssig, nicht trocknend. Die hellbraunen Fettsäuren sind fest. — 13. *Helmbohnenöl*. Die Samen von *Dolichos Lablab* L. enthalten 1,42% hellbraunes, dünnflüssiges, nicht trocknendes Öl, bei Zimmertemp. stark ausscheidend, mit angenehmem Geruch u. Geschmack. Die Fettsäuren sind fest und von brauner Färbung. — 14. *Vignabohnenöl*. Zu 1,28% in den Samen von *Vigna catjang* Endl. Dunkelbraun, nicht trocknend, butterartig mit glänzend krystallinischen Ausscheidungen. Fettsäuren fest und dunkelbraun. — 15. *Fetischbohnenöl*. Zu 2,81% in den Samen von *Canavalia ensiformis* D. C. Goldgelb, angenehm schmeckend, nicht trocknend. Fettsäuren gelblichbraun und fest. — *Erderbsenöl*. Die Samen von *Voandzeia subterranea* Thon. enthalten 6,24%

eines hellbraunen, dünnflüssigen, nicht trocknendes Öles, ohne Geruch u. angenehm mildem Geschmack. Fettsäuren gelblichweiß und butterartig.

## Konstanten der Öle.

Nr.	D.	E.	Brechungsindex	SZ.	berechnet als freie Ölsäure %	VZ.	EZ.	Jodzahl (WIJS)	Fettsäuren %	Glycerin %	Unverseifbares %
1.	0,9184 (15°)	-15°	1,4717 (30°)	6,9	3,5	182,6	175,5	118,5	92,62	9,59	1,08
2.	0,9193 (15°)	-12°	1,4766 (35°)	6,2	3,1	184,5	178,3	106,0	92,68	9,74	1,32
3.	0,9175 (15°)	-11°	1,4756 (30°)	12,7	6,4	184,7	172,0	99,6	91,81	9,40	1,94
4.	0,9204 (20°)	-8°	1,4795 (30°)	17,5	8,8	180,5	163,0	107,2	90,69	8,91	2,20
5.	0,9208 (15°)	-8°	1,4748 (40°)	13,3	6,7	183,1	169,8	111,0	91,81	9,28	2,04
6.	0,9211 (25°)	-6°	1,4766 (40°)	13,1	6,6	182,4	169,3	100,4	92,06	9,25	1,78
7.	0,9198 (25°)	-2°	1,4633 (35°)	3,6	1,8	188,2	184,6	102,7	91,31	10,09	2,33
8.	0,9266 (25°)	H <sub>2</sub> O°	1,4640 (45°)	10,2	5,1	187,5	177,3	111,3	92,13	9,91	1,27
9.	0,9179 (15°)	-4°	1,4789 (45°)	7,0	3,6	189,2	182,2	135,7	87,51	9,96	5,85
10.	0,9198 (15°)	-12°	1,4760 (40°)	15,2	7,7	189,6	174,4	141,2	91,95	9,53	1,69
11.	0,9212 (25°)	1°	1,4772 (40°)	5,9	3,0	189,3	183,4	99,8	92,32	10,02	0,98
12.	0,9206 (25°)	-2°	1,4646 (45°)	4,1	2,1	188,7	184,6	118,9	92,23	10,09	1,11
13.	0,9192 (25°)	-2°	1,4710 (45°)	6,9	3,5	187,5	180,6	94,4	91,86	9,87	1,54
14.	0,9228 (25°)	-2°	1,4672 (40°)	59,1	29,8	185,6	126,5	100,8	93,79	6,91	1,69
15.	0,9169 (15°)	-7°	1,4685 (45°)	25,9	13,1	186,5	160,6	86,1	92,78	8,78	1,29
16.	0,9176 (15°)	2°	1,4626 (40°)	11,8	5,9	184,1	172,3	112,0	92,30	9,42	1,38

## Konstanten der Fettsäuren.

Nr.	F.	E.	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	18-21°	15-16°	1,4587 (40°)	189,4	120,3	296,5
2.	26-27°	24-25°	1,4659 (35°)	183,5	108,4	306,1
3.	25-26°	22-23°	1,4679 (35°)	183,3	102,0	306,4
4.	30-32°	26-28°	1,4704 (35°)	180,8	105,8	310,6
5.	33-34°	30-31°	1,4704 (35°)	185,9	111,9	302,1
6.	25-26°	22-23°	1,4698 (40°)	182,0	103,0	308,6
7.	29-31°	24-25°	1,4691 (35°)	185,7	104,0	302,5
8.	32-33°	27-28°	1,4723 (40°)	185,8	114,2	302,4
9.	22-23°	19°	1,4679 (40°)	180,5	136,0	311,0
10.	14-15°	13°	1,4653 (40°)	187,0	143,6	300,3
11.	29-31°	26°	1,4704 (45°)	188,2	101,6	298,4
12.	26-27°	23°	1,4640 (44°)	182,8	121,7	307,2
13.	35-36°	33°	1,4633 (45°)	180,0	97,0	312,0
14.	35-36°	32°	1,4620 (40°)	189,4	99,4	296,5
15.	32-34°	29°	1,4593 (45°)	189,0	92,3	297,1
16.	26-27°	22°	1,4566 (45°)	185,1	112,8	303,4

(Pharm. Zentralhalle 52. 1141-49. 26/10. Hamburg. Lab. f. Warenkunde d. botan. Staatsinst.) GRIMME.

**J. Morgenroth** und **F. Rosenthal**, *Amboceptoren und Receptoren*. Beim Übergang des Amboceptors auf frisches Blut spielt die Individualität des Amboceptors eine wesentliche Rolle. Die zum Übergang einer lösenden Dosis erforderliche Minimalmenge ursprünglich gebundenen Amboceptors stellt keine die einzelnen hämolytischen Amboceptoren ein für allemal charakterisierende Konstante dar, sondern ändert sich mit der längeren Aufbewahrung des Immunsersums, mit dem

Altern des Amboceptors. Je älter das hämolytische Immunserum, und je mehr sich beim Lagern sein Titer abschwächt, desto geringer wird die Minimalquantität gebundener Amboceptormengen, bei welcher Übergang einer Amboceptorereinheit auf frisch hinzugefügtes Blut erfolgt.  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen des hämolytischen Immunserums auf 65° bewirkt zugleich mit einer erheblichen Abschwächung des Serumtiters eine starke Herabsetzung der Avidität, die sich in einer verminderten Bindungsenergie äußert. In allen Fällen ging mit dem Sinken der Bindungsfähigkeit der Amboceptoren durch Erhitzen auf 65° eine beträchtliche Steigerung ihrer Fähigkeit, von den Erythrocyten auf neu zugefügte Blutkörperchen überzugehen, einher, die von dem Festigkeitsgrade des Reaktionsprod. von roten Blutzellen und dem gleichen, aber nur auf 56° erwärmten Amboceptor abweicht. Bei gleicher Auswahl zur Bindung dargebotener Amboceptorereinheiten und gleicher Komplementmenge verläuft die Hämolyse durch den einige Zeit auf 65° erwärmten Amboceptor erheblich rascher, trotzdem weniger von demselben gebunden wird, wie bei Anwendung des auf die übliche Weise inaktivierten Amboceptorserums. (Biochem. Ztschr. 36. 190—208. 6/10. [9/8.] Berlin. Bakteriolog. Abt. d. Pathol. Inst. der Univ.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Mulder, *Die Beziehung zwischen Wassergehalt der Butter und Refraktion des Butterfettes*. Tabellarischer Bericht über die in den Jahren 1907—1910 in der Butterkontrollstation Assen auf Refraktion und Wassergehalt untersuchten Buttermuster. Die Tabellen zeigen, daß in bestimmten Monaten die Butter leicht einen höheren Wassergehalt aufweist als sonst, und daß hoher Wassergehalt häufig gleichzeitig mit hoher Refraktion auftritt. (Chemisch Weekblad 8. 744—52. 7/10.)  
HENLE.

Joseph Samuel Hepburn, *Behandlung, Transport und Lagerung von verderblichen Nahrungsmitteln*. III. Teil. (Vgl. S. 780.) Beschreibung der im Nahrungsmitteluntersuchungslab. des U. S. Department of Agriculture angewandten Methoden zur Unters. von *Fleisch, Milch und Eiern*. (Journ. Franklin Inst. 172. 369—98. Oktober.)  
FRANZ.

H. Serger, *Die chemischen Konservierungsmittel*. Zusammenfassende Besprechung der Art ihrer Anwendung und Wrkg., des Nachweises und der einschlägigen gesetzlichen Bestst. (Chem.-Ztg. 35. 1127—29. 10/10. 1150—52. 14/10. 1166—68. 19/10. 1194—95. 26/10. 1202—3. 28/10. Braunschweig. Lab. d. Vers.-Stat. f. Konservierend.)  
RÜHLE.

A. Hugh Bryan, *Zusammensetzung von amerikanischer Handelsglucose und Stärkezuckern*. Bericht über zahlreiche Analysen dieser Prodd. (Journ. Franklin Inst. 172. 337—43. Okt. U. S. Department of Agriculture.)  
FRANZ.

W. Brunetti, *Über serbisches Pflaumenmus*. In Serbien wird unter Pflaumenmus das durch Einkochen von entkernten reifen Pflaumen erhaltene Erzeugnis verstanden. Zusätze von Zucker, Stärkesirup oder anderen Früchten als Pflaumen sind dort nicht üblich. Die Unters. von 3 Proben aus den Hauptausführenden Serbiens für Pflaumenmus geschah in Anlehnung an das Verf. von BEYTHIEN und STIMMICH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 241; C. 1910. II. 1408); sie ergab, daß in keinem Muse Saccharose zugegen war, daß durch das Einkochen also eine völlige Inversion der in der rohen Pflaume enthaltenen Saccharose eintritt. Der Gehalt an Pentosanen (bestimmt nach TOLLENS und KRÜGER) be-

wegte sich in sehr engen Grenzen und stieg mit dem Gehalte an Rohfaser (nach J. KÖNIG). Es wurde gefunden für:

Rohfaser	1,34 %	2,09 %	2,33 %
Pentosane	2,818 %	2,978 %	3,191 %

(Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel **22.** 408—11. 1/10. [3/7.] Belgrad. Kgl. Serb. Staatslab.) RÜHLE.

## Agrikulturrechemie.

Leonhard Felsing, *Stickstoffbindung und -entbindung*. Angaben in der Literatur, daß die Art der Stickstoffumsetzungen durch biologische Kräfte in der Natur nicht nur von dem vorhandenen N, sondern auch von Form und Menge des vorhandenen C abhängig ist, ließen es wünschenswert erscheinen, zu untersuchen, welches quantitative Verhältnis von N in gebundener Form und C in aufnehmbarer Form in einer Lsg. herrschen müsse, damit Stickstoffbindung oder der entgegengesetzte Prozeß eintreten können. Vf. stellte nun diesbezügliche Verss. an, bei denen als Stickstoffquellen Ammoniak, Nitrat und Nitrit, sowie die organischen N-Verbb. des Kleebeues, Pferdebohnenmehles, Baumwollsamenskuchen, Blutmehl, Stallmist, Pferdefäces und Pferdeharn verwendet wurden. Als C-Verbb. wurden ausschließlich Dextrose, sowie die natürlichen C-Verbb. der genannten vegetabilischen und animalischen Substrate benutzt. Die Verss. ergaben im allgemeinen, daß bei einem bestimmten Verhältnis C zu N weder Stickstoffbindung, noch Stickstoffentbindung eintritt, sondern daß die C-Verbb. durch Mikroorganismen, die den vorhandenen N restlos assimilierten, vergoren werden. Bei einem Überschuß an l. C dagegen tritt Stickstoffbindung ein, während bei einem Überschuß von l. N Stickstoffentbindung sich geltend macht. Die Mengenverhältnisse der C- und N-Verbb. streben daher einem bestimmten Gleichgewichte zu, das sich einstellt, wenn die Abbauprozesse zur Ruhe gekommen sind. Jeder Stickstoffumsatz in der Natur findet daher sein Ende in der Erreichung dieses Gleichgewichtes.

Die Verss. wurden in Lsgg. aerob und anaerob mit Rohkulturen unter verschiedenartigen Bedingungen ausgeführt. — Bei der vorliegenden Unters. war es nötig, eine eindeutige Rk. auf Dextrose zu benutzen, zu deren Zustandekommen ein Tropfen der zu untersuchenden Lsg. genügt. Unter Abänderung des Verf. von SENFT (vgl. C. 1902. II. 663 und 1904. I. 1373) hat Verfasser daher folgende Methode zum *Nachweis von Traubenzucker für bakteriologische Zwecke* ausgearbeitet: Je 1 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Glycerin, einer ca. normalen Kalilauge und einer verdünnten Essigsäure werden auf einem hohlgeschliffenen Objektträger mit 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung vermischt, mit einem Deckgläschen bedeckt und in einen Dampftrockenschrank gestellt, bis Osazonbildung eintritt, was bei 0,1% Zuckerlösungen etwa nach 1-stündigem Erhitzen und nachherigem Abkühlen stattfindet. Es ist so ein mikrochemischer Nachweis der Dextrose bis zu einer Konzentration von 0,5% ermöglicht. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **14.** 1039—1103. September 1911. [November 1910.] Wien. Landw. Labb. u. Versuchswirtschaft der Hochschule für Bodenkultur. Inst. für Pflanzenproduktionslehre.) KEMPE.

W. Heering und C. Grimme, *Untersuchungen über die Weideverhältnisse in Deutsch-Südwestafrika*. (Vgl. C. 1911. I. 36.) Eine erschöpfende Bearbeitung der seiner Zeit auf der Kolonialausstellung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft zu Hamburg 1910 ausgestellten südwestafrikanischen Futtermittel u. Bodenproben.

Der botanische Teil (von **Wilhelm Heering**) gibt eine Übersicht über sämtliche eingesandten Pflanzenarten, über die pflanzengeographischen Verhältnisse und eine Besprechung der für die Viehzucht schädlichen Pflanzen. Der chemische Teil (von **Clemens Grimme**) bringt den Bericht über die chemische Unters. der Futterpflanzen, die Analyse von 24 Bodenproben und einer warmen Quelle. Aus der Arbeit, die sich nicht im Rahmen eines kurzen Referats wiedergeben läßt, sei folgendes hervorgehoben: Die Behauptung vieler Reisender, die südwestafrikanische Pflanzenwelt zeichne sich durch außergewöhnlich hohen NaCl-Gehalt aus, muß als unrichtig fallen gelassen werden. — Von allen untersuchten Gräsern sind 80% im Vergleich mit deutschen Gräsern in bezug auf Stärkewert gut bis vorzüglich, von den anderen Futterpflanzen haben ca. 50% einen Stärkewert über 50. — Bei allen Einsendungen ist das Eiweißverhältnis ziemlich gut. Sehr hohe Verhältnisse (über 1:15) kommen bei den Gräsern bei 16,2%, bei den anderen Pflanzen bei 4,5% vor. Von zwei Sorten Melonenkernen wurde das Öl näher untersucht: 1. Öl aus den Samen von *Citrullus vulgaris*. Zu 15,33% durch Extraktion mit Äther gewonnen. Gelb, dünnflüssig, schwach trocknend, geruchlos, angenehm schmeckend. Die Fettsäuren sind hellgelb und ziemlich hart. — 2. Öl aus den Samen von *Citrullus spec.* Zu 11,8% durch Extraktion mit Ä. gewonnen. Hellgelb, dünnflüssig, schwach trocknend, mit angenehmem Geschmack, ohne Geruch. Die Fettsäuren sind reinweiß und fest:

## Konstanten der Öle.

Nr.	D. <sup>15</sup>	F.	E.	Brechungsindex	SZ.	berechnet auf freie Ölsäure %	VZ.	EZ.	Jodzahl (WIJS)	Fettsäuren %	Glycerin %	Inverseifbares %
1.	0,9143	—2°	—5°	1,4728 (20°)	1,8	0,91	198,2	196,4	123,7	94,6	10,72	1,34
2.	0,9158	—10°	—11,5°	1,4751 (15°)	6,52	3,28	195,6	189,1	119,5	95,9	10,33	0,28

## Konstanten der Fettsäuren.

Nr.	F.	E.	Brechungsindex	Neutralisationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	34—35°	32°	1,4632 (40°)	196,2	112,3	286,2
2.	34°	33°	1,4568 (45°)	194,5	122,3	285,8

Als Norm für die Bewertung der Böden wurde als unterste Grenze für den Gehalt an wichtigen Pflanzennährstoffen (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) 0,1% angenommen. Danach waren völlig einwandfrei 5 Böden, N fehlt bei 11 Böden, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 8, Kali bei nur einem. Der Gehalt an K<sub>2</sub>O ist durchschnittlich beträchtlich hoch. — Die warme Quelle von der Farm Groß-Barmen (Bezirk Okakandja) kennzeichnet sich auf Grund der Analyse als koehsalzhaltige Schwefelquelle. Durch Schwefelausscheidung getrübt, riecht und schmeckt sie stark nach H<sub>2</sub>S. Rk. schwach alkalisch. Sie enthält in 100 000 Teilen: 113,398 g Abdampfrückstand, 102,465 g Glührückstand, 37,382 g SO<sub>4</sub>, 5,307 g CaO, 0,437 g MgO, 12,788 g Cl, 0,425 g H<sub>2</sub>S, 16,167 g K<sub>2</sub>O, 17,823 g Na<sub>2</sub>O, Spuren NH<sub>3</sub>, Organische Substanz = 0,948 g KMnO<sub>4</sub>. Eisen, HNO<sub>3</sub> u. HNO<sub>2</sub> nicht nachweisbar. (Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft 1911. Heft 197. 1—143. Hamburg. Kolonialinstitut.)

GRIMME.

O. v. Czadek, *Fütterungsversuche mit zerkleinertem Rebholz*. Nach den praktischen Fütterungsversuchen und Ausnutzungsversuchen kann einjähriges Rebholz

kaum als Futtermittel angesprochen werden. Es wird zwar von den Tieren meist völlig aufgenommen und übt auf das Befinden der Tiere keinen nachteiligen Einfluß aus, doch ist der Fütterungseffekt schlecht und liegt unter dem des Strohes. Es käme daher höchstens bei einem Mangel an Rauhfutter als Füllfutter in Frage. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1104—22. September.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

S. Kusnezow, *Zur Mineralogie des Transbaikals. Powellit*;  $\text{MoO}_3$  70,05%;  $\text{CaO}$  25,10%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  3,45%;  $\text{SiO}_2$  1,80%. — *Wismutsphärit*;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  86,00%;  $\text{CO}_2$  5,22%;  $\text{H}_2\text{O}$  0,95%; Fe, Cu-Spuren;  $\text{SiO}_2$  4,11; Beimengung, schwarzes Mineral, 3,84%; die Zus. entspricht eher einer Mischung von  $\frac{2}{3}$  Wismutcarbonat mit  $\frac{1}{3}$  Wismitoxydhydrat. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1911. 897—901. 15/9. [April.] Tschita.)

FRÖHLICH.

F. Stella-Starrabba, *Über das Vorkommen des Tridymits in einigen Gesteins einschlässen der Laven des Ätnas*. Ein graulichweißer, porzellanartiger Einschluß in schlackiger Lava besteht vorwiegend aus Tridymit, nebst Quarz u. etwas Glas. Der Tridymit bildet einen Filz von kleinen Leisten, in dem einige Quarzkörner mit ganz unregelmäßigem Umriß eingeschlossen sind. Der ganze Einschluß wird auf untereocänen Kieselsandstein zurückgeführt, durch die thermische Einw. der umhüllenden Lava ging der Quarz in Tridymit über, welcher kranzartig die Quarzreste umschließt, das spärliche Glas tritt als Zement auf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 627—29. 15/10. Palermo.)

ERTZOLD.

H. Hirschi, *Zur Frage der Entstehung des Erdöls*. In Portugiesisch Timor finden sich Lagerstätten, die von Melaphyr und Diabasgängen durchsetzt sind, in Palembang in Sumatra solche mit Obsidian und verkieselten Tertiärfossilien, sowie durch eine Andesitschicht getrennte Lagerstätte, deren unterer Teil sehr dickfl. war. In Nordcelebes sind ölführende Tertiärsedimente von Gabbro- und Diabasgängen durchsetzt und überdeckt. Die Annahme von kontaktmetamorphen Erdöllagerstätten ist hier kaum von der Hand zu weisen. — Der Vf. bespricht die *Einflüsse des Vulkanismus auf die B. von Kohlenwasserstoffen aus organischen Substanzen*. Es ist zu erwarten, daß durch große Ausströmungen von Gasen und Wässern aus vulkanischen Herden ausgedehnte Wasserbecken und Meereesteile für die Organismen vergiftet werden können und deren Aussterben dadurch veranlaßt wird. Die SS., Salze usw. der vulkanischen Ausströmungen werden einen konservierenden und chemischen Einfluß auf die organische Substanz ausüben und die B. von Erdöl und anderen KW-stoffen einleiten, bezw. begünstigen. Diese Annahme macht die Massenansammlung von KW-stoffen im Carbon und Tertiär verständlicher. (Petroleum 7. 62—63. 18/10. Zollikon.)

BLOCH.

Georg Berndt, *Bestimmung des Ionengehaltes auf dem Atlantischen Ozean*. Vf. bestimmte den Ionengehalt der Luft an verschiedenen Stellen des Atlantischen Ozeans bei dreimaliger täglicher Beobachtung auf einer Fahrt von Europa nach Buenos Aires. Er benutzte dazu einen Ionenaspirator nach EBERT mit WULFSchem Elektrometer und eingebautem Anemometer. Es wurden stets gleichzeitig beobachtet: Potentialgefälle, Luftdruck, Luft- und Wassertemp., relative Luftfeuchtigkeit, Bewölkung, Transparenz der Luft, Windrichtung und -stärke, sowie der Seegang. Für das Potentialgefälle wurde ein Apparat von GÜNTHER und TEGETMEYER, Ebonitstativ mit LUTZSchem windsicheren Kerzenflammenkollektor und WULFSchem Elektrometer, benutzt. Die Messungen des Potential-

gefälltes sind nur relative, da das Erdfeld außerordentlich stark gestört ist. Aus den Beobachtungen folgt, daß die Ionisierung um 2 Uhr mittags ein Maximum und morgens und abends ein Minimum hat, im Einklang mit sonstigen Beobachtungen. Die mittlere Ionenladung  $E$ , sowie der Überschub der positiven über die negative Ladung  $E_+ - E_-$  wachsen mit der Temp., während das Potentialgefälle mit Steigerung der Temp. abnimmt. Mit wachsender relativer Feuchtigkeit nehmen  $E$ , sowie  $E_+ - E_-$  und  $\frac{E_+}{E_-}$  ab. Mit wachsendem Potentialgefälle nimmt  $E$  ab, während  $E_+ - E_-$ , sowie  $\frac{E_+}{E_-}$  zunehmen. Bei sonst gleichen Bedingungen, besonders konstanter Windrichtung, nimmt der Ionengehalt mit der Entfernung vom Festlande ab, entsprechend einer Theorie von EBERT. (Physikal. Ztschr. 12. 857—65. 15/10. [April.] Buenos Aires. Instituto de Fisica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.)

BYK.

## Analytische Chemie.

**A. Roderfeld**, *Trinkwasseruntersuchung*. Vf. bekam ein Trinkwasser zur Unters., das die Erscheinung bot, daß frisches Fleisch beim Kochen in diesem W. eine lebhaft rote Farbe annahm. Die Analyse ergab neben Spuren von  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  erhebliche Mengen von  $\text{HNO}_2$ . Der Brunnen bestand aus Betonringen, die unliegende Bodenschicht war frei von  $\text{HNO}_2$ , Verunreinigung mit Oberflächenwasser war ausgeschlossen. Die Anwesenheit von  $\text{HNO}_2$  fand eine Erklärung dadurch, daß zur Ausfüllung des Zwischenraumes zwischen Beton und Boden mit Dynamit gesprengtes Gestein benutzt war. Bei wiederholten Unterss. wurde Abnahme des  $\text{HNO}_2$ -Gehaltes konstatiert, nach ca. 1 Jahre war das W. nitritfrei. (Apoth.-Ztg. 26. 898. 28/10. Ludwigsdorf.)

GRIMME.

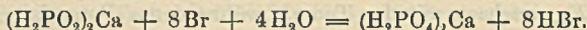
**O. Tunmann**, *Über angewandte Pflanzenmikrochemie und neuere Untersuchungen auf diesem Gebiete*. Eine vollständige Literaturzusammenstellung über Mikrochemie u. Mikrosublimation als Unterstützung der Diagnose einerseits, wie auch andererseits in neuerer Zeit als Bestimmungsmittel für gewisse pflanzliche Produkte. (Pharm. Post 44. 847—49. 13/10. 859—61. 17/10. 867—71. 20/10. Bern. Vortrag, gehalten in der Abteilung Pharmazie u. Pharmakognosie der 83. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte.)

GRIMME.

**S. Seydel und L. Wichers**, *Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen*. Vf. haben die hierfür gebräuchlichen Verff. auf ihre Genauigkeit im Hinblick auf ihre Anwendung bei Bodenanalysen geprüft. Danach gibt das Reduktionsverfahren in alkalischer Lsg. bei Ggw. von 15—30 mg Nitratstickstoff sehr gute Werte und das SCHLÖSINGSche Verf. bei allen Verss. mit einer Ausnahme (bei Ggw. von Harnstoff). Das Nitronverfahren bewährte sich bei Ggw. organischer Stoffe (Asparagin, Asparaginsäure, Harnstoff) glänzend. Die Vf. können feststellen, daß eine gute Nitrat-N-Best. auch bei Ggw. von viel oder wenig organischen Stoffen neben viel oder wenig Nitrat auf direktem Wege nach einem der üblichen Verff. erreichbar ist. Die indirekte Best., die DENSCH (Mitt. des Kaiser Wilhelm-Inst. f. Landw. Bromberg, Bd. I, Heft II und Chem.-Ztg. 33. 1249; C. 1910. I. 124) empfiehlt, hat wohl den Nachteil, daß sich die Fehler der einzelnen Bestst. anhäufen können. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2046—54. 27/10. [21/8.] Göttingen. Landw.-bakteriolog. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

**E. Rupp und Kroll**, *Über eine neue Gehaltsbestimmung von Calcium hypophosphorosum*. (Vgl. E. RUPP u. FINCK, Arch. der Pharm. 240. 663; C. 1903. I. 419.) Hypophosphite werden durch Brom ( $\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr}$ ) im Gegensatz zum Jod in einer Reaktionsphase binnen einer Stunde zu Phosphat oxydiert:



1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. entspricht 0,007992 g Br = 0,0021262 g  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Man löst 1,5 g Calciumhypophosphit in W. zu 500 cem, versetzt 10 cem dieser Lsg. mit je 50 cem der volumetrischen  $\text{KBrO}_3$ - u.  $\text{KBr}$ -Lsg. des Arzneibuches (= 30 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg.), säuert mit ca. 10 cem verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, läßt 1 Stde. stehen, gibt 1 g KJ hinzu u. titriert das freigemachte Jod durch  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. Man zieht die verbrauchten cem Thiosulfatlg. von 30 ab und multipliziert den Rest mit 0,002126, wodurch die in 0,03 g angewandter Substanz enthaltene Menge Calciumhypophosphit sich ergibt. Ein reines Präparat erfordert 15,9 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. — Vf. empfehlen, eine Mischlg. von 3,35 g  $\text{KBrO}_3 + 15$  g  $\text{KBr}$  in 1000 cem W. vorrätig zu halten und von dieser Lsg. 25 cem + 75 cem W. an Stelle von je 50 cem der  $\text{KBrO}_3$ - u.  $\text{KBr}$ -Lsgg. des Arzneibuches zu verwenden. Der Titer von 25 cem dieser Mischlg. ist nach Zusatz von 1 g KJ und 20 cem verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach einer Minute durch  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. festzustellen; er ist monatelang beständig. — Bei dieser Gelegenheit weisen Vf. darauf hin, daß überschüssiges Jod auch in  $\text{CO}_2$ -haltiger Dicarbonatlg. zurücktitriert werden kann. (Arch. der Pharm. 249. 493—97. 23/10. [26/8.] Königsberg.) DÜSTERBEHN.

**Eugen R. E. Müller**, *Über die Bestimmung des Phosphors im Roheisen und Gusse ohne Abscheidung des Siliciums*. 4 g Roheisen, Guß usw. werden in einem 600 cem-Erlenmeyerkolben in 60 cem verd.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,2) bei schwachem Kochen gel., darauf in einen 100 cem-Kolben übergespült, zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtriert. Beim Auflösen ist jede Spur  $\text{HCl}$  zu vermeiden, da diese ein Gelatinieren der  $\text{SiO}_2$  herbeiführt, weshalb das LEDEBURSche Verf. ein wiederholtes Eindampfen erfordert. Von dem erhaltenen Filtrate werden 25 cem zur Oxydation der phosphorigen S. mit 2 cem  $\text{KMnO}_4$  (40 g im l) 2 Minuten gekocht, dann gut gekühlt und mit Na-Peroxyd das noch vorhandene  $\text{KMnO}_4$  zerstört und das beim Kochen abgeschiedene  $\text{MnO}_2$  gel. Nun wird aufgekocht (Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und mit dem gleichen Raumteil Ammoniummolybdatlg. gefällt. Das Verf. nimmt bis zur Fällung des P kaum 45 Minuten in Anspruch. Wegen aller Einzelheiten vergleiche Original. (Chem.-Ztg. 35. 1201—2. 28/10. Leipzig-Plagwitz. Lab. von GUSTAV MÜGGE & Co., Eisengießerei und Maschinenfabrik.) RÜHLE.

**Erik Schirm**, *Über die Fällung des Aluminiums, Chroms und Eisens mit Ammoniumnitrit*. Zu seiner früheren Mitteilung (Chem.-Ztg. 33. 877; C. 1909. II. 1009) trägt Vf. ergänzend nach, daß bei Ggw. von mehr als 2% Ammoniumsalzen in der Fällungsfl. unter Umständen überhaupt keine Fällung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  allein eintritt, indem das Gleichgewicht:  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH}$  bei großer Ammoniumsalzkonzentration so gut wie ganz nach rechts verschoben erscheint. Fügt man auch in diesem Falle nach dem Wegkochen der Stickoxyde Ammoniak hinzu, so läßt sich der Nd. immer noch besser filtrieren, als der lediglich mit Ammoniak erzeugte. Bei Anwendung von  $\text{NaNO}_2$  anstatt  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  wurde keine Störung der Fällung durch Ammoniumsalze beobachtet, da infolge der Umsetzung derselben mit  $\text{NaNO}_2$  und Zers. des entstehenden  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  beim Kochen die Ammoniumsalze zerstört werden. Doch sind in diesem Falle Alkalibest. im Filtrat nicht mehr möglich. Einen Ausweg dürfte hier das Trimethylphenylammoniumnitrit,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{NO}_2$  (vgl. das folgende Referat) bilden.

Da von den zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe Zn, Co und Ni durch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  überhaupt nicht gefällt werden u. auch beim Mn, das bei Abwesenheit von Ammoniumsalsen teilweise niedergeschlagen wird, bei Ggw. geringer Mengen von Ammoniumsalsen keine Fällung eintritt, hat Vf. die *Trennung von Al, Cr und Fe einerseits und Mn und Zn andererseits* versucht (vgl. WYNKOOP, Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 434; C. 97. II. 71), und zwar beim Mn mit teilweisem Erfolg. Die Fällung der dreiwertigen Metalle wurde wie früher vorgenommen, aber unter Zusatz von Ammoniumsulfat (andere Ammoniumsalsen hätten die darauffolgende Fällung des Mn mit Ammoniumpersulfat gestört); das Filtrat wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach angesäuert, gekocht, und die Best. des Mn nach MARSHALL ausgeführt. Die Mn-Werte sind hierbei bis zu 2% zu niedrig, die übrigen Werte alle zu hoch; für genaue Bestst. wird daher eine doppelte Fällung notwendig. Einfluß der hinzugefügten Ammonsulfatmenge war nicht erkennbar; doch wurde bei Zusatz von mehr als 3 g die Fällung nicht mehr vollständig. Auch hier glaubt Vf. durch Anwendung von Trimethylphenylammoniumnitrit bessere Resultate erzielen zu können. Verss., Zn von Al, Cr oder Fe nach der Nitritmethode zu trennen, schlugen fehl. (Chem.-Ztg. 35. 979—80. 7/9. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Erik Schirm, *Über die Fällung von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium aus ammoniakalischer Lösung mit Natriumcarbonat und Trimethylphenylammoniumcarbonat*. Die Metalle Zn, Mn, Co, Ni, Cu und Cd ergeben beim Übersättigen ihrer mineralischen Lsgg. mit  $\text{NH}_3$  Lsgg. von komplexen Ammoniumverbind., aus denen sie beim Wegkochen des  $\text{NH}_3$  teilweise wieder ausfallen, gemäß dem Gleichgewicht: komplexes Ammoniumsalz + W.  $\rightleftharpoons$  Metallhydroxyd + Ammoniumsalz + Ammoniak, dessen letzte Komponente durch das Kochen fortwährend entfernt wird. Da durch das nunmehr eintretende zweite Gleichgewicht: Metallhydroxyd + Ammoniumsalz  $\rightleftharpoons$  Metallsalz + Ammoniak + W. eine quantitative Fällung verhindert wird, hat Vf. auch die vorletzte Komponente des ursprünglichen Gleichgewichtes, das Ammoniumsalz, durch Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entfernt und dadurch die vollständige Fällung ermöglicht. Diese Fällungsmethode hat den Vorteil, daß infolge der langsam sich vollziehenden Rk. das betreffende Metall in fein verteilter Form ausfällt und daher zu Einschlüssen wenig geneigt sein wird. Von besonderer Bedeutung ist dies für die *Trennung von Metallen, besonders von Zink, von Schwefelsäure*, hauptsächlich im Hinblick auf die Best. der letzteren. — Bei den Verss. zeigte es sich, daß die Anwendung von Ammoniumcarbonat statt des Ammoniaks zur B. der komplexen Ammoniumsalsen geeigneter war, weil dann die Metalle als feinkörnige basische Carbonate ausfallen. — In vorliegender Arbeit ist die Trennung des Zn von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ammoniakalischer Lsg. mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  quantitativ durchgeführt worden. Die Methode (betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen) ergab für die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befriedigende Werte, die Zinkwerte waren sämtlich zu hoch, da die Zn-Ndd. Na<sub>2</sub> wahrscheinlich als Natriumzinkat, enthielten. Das Zn muß deshalb nochmals gel. und am besten durch Fällung als ZnS bestimmt werden. — Bei einer Nachprüfung der *Zinkfällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$*  (vgl. TREADWELL, Lehrb. der analyt. Chemie, 1907, 4. Aufl., S. 109) fand Vf. fast stets zu hohe Zn-Werte infolge von Alkalieinschluß; das Zn, als basisches Carbonat gefällt, scheint also bei Ggw. von Alkali dieses unter allen Umständen mitzureißen.

Eine Substanz, die befähigt ist, Ammoniak aus seinen Salzen beim Kochen zu verdrängen, jedoch ohne daß es stört, wenn sie vom Nd. mitgerissen wird, fand Vf. in dem *Trimethylphenylammoniumcarbonat*. — Vf. benutzte zu seinen Verss. eine wss. Lsg. von ca. 17% Trimethylphenylammoniumcarbonat + 3% Trimethylphenylammoniumjodid. Die anfangs farblose Fl. färbte sich, wahrscheinlich infolge von Oxydation geringer, von der Darst. her noch vorhandener Mengen Dimethyl-

anilin an der Luft rasch tiefgrün. Der entstandene Farbstoff erwies sich bei den Verss. als brauchbarer Indicator, da die Fl. beim Ansäuern einen ziemlich scharfen Farbenumschlag in rosa zeigte, bei Fällungen also immer solange von der Fällungsflüssigkeit hinzugefügt wurde, bis die ursprüngliche grüne Färbung bestehen blieb; die Fällung der Lsgg. von Zn, Mn, Co, Ni, Al, Cr, Fe, Cd u. Cu war dann quantitativ. — Die Arbeitsmethode bei der Fällung der Zn u. Trennung von Schwefelsäure in ammoniakal. Lsg. mit Trimethylphenylammoniumcarbonat ist der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  analog. Nur das bei Siedehitze aus ammoniakal. Lsg. ausfallende basische Zinkcarbonat erwies sich als frei von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Auch die quartäre Base geht wie das Na teilweise mit in den Nd. Bei der Schwefelsäurebest. im Filtrat muß das  $\text{BaCl}_2$  tropfenweise, wie bei der Analyse einer reinen Schwefelsäurelsg. hinzugefügt werden, da der Nd. von Bariumsulfat sonst größere Mengen  $\text{BaCl}_2$  eingeschlossen hält.

Die Best. von Zn, Fe und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebeneinander gelang in folgender Weise: Die in 250 ccm je ca. 0,1 g Zn u. Fe als Sulfat, sowie überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende Lsg. wurde siedend h. mit einem großen Überschuß von  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  versetzt, der Nd. auf dem Wasserbad absitzen gelassen, filtriert, das Filtrat mit einem kleinen Überschuß von Trimethylphenylammoniumcarbonat, berechnet auf die gesamte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge, versetzt, zur Entfernung des  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  gekocht, der entstandene Zn-Nd. zu dem ersten filtriert, der im Becherglase verbliebene Rest in etwas  $\text{HNO}_3$  gel., mit Trimethylphenylammoniumcarbonat gefällt, der gesamte Nd. mit Filter im offenen Rosetiegel verbrannt, geglüht u. als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  gewogen. Die Schwefelsäurebest. geschieht, wie oben, im Filtrat tropfenweise; das Eisen kann leicht titrimetrisch bestimmt werden.

Verss., das *methylschwefelsaure Trimethylphenylammonium*, das man leicht aus äquimolekularen Mengen Dimethylanilin und Dimethylsulfat in Form farbloser Prismen, aus W., erhält, über das neutrale Sulfat  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{SO}_4$  in das Carbonat zu verwandeln, schlugen fehl. Das methylschwefelsaure Salz erwies sich als sehr beständig gegen SS. und Alkalien. — *Trimethylphenylammoniumjodid* reagiert glatt in wss. Lsg. mit frisch gefälltem Silbercarbonat unter B. des Carbonats. Da die Anwesenheit von Ag im Carbonat störend wirkt, wendet man zweckmäßig etwas weniger als die theoretische Menge Silbercarbonat an. (Chem.-Ztg. 35. 1177. 21/10. 1193—94. 26/10. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Karl Engemann, *Über das Abblättern des Elektrolytnickels*. Durch die Beobachtungen von FOERSTER ist festgestellt worden, daß das Abblättern des elektrolytisch niedergeschlagenen Eisens auf einen Gehalt an Wasserstoff zurückzuführen ist. Die vorliegende Abhandlung sucht zu entscheiden, ob das analoge Verhalten des Elektrolytnickels an die gleiche Ursache geknüpft ist. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Nickelsalzlsgg. mit und ohne Zusätzen elektrolysiert und die Eigenschaften des Kathodennnd. beobachtet. Zunächst ergab sich, daß die aus reinen Sulfat- u. Chloridlsgg. entstehenden Ndd. nicht abblättern, während die aus ammoniakal. Lsgg. erhaltenen Ndd. dies stets tun. Sind dagegen die Lsgg. etwas eisenhaltig, so tritt stets Abblättern ein. Das Verhältnis Eisen/Nickel bleibt nämlich im Nd. während der Elektrolyse nicht konstant, sondern die zuerst sich abscheidenden Schichten sind eisenreicher als die folgenden. Diese Verschiedenheit des Fe-Gehaltes im Nd. ruft anscheinend Spannungen hervor, die zum Abblättern führen. Die Härte des Elektrolytnickels ist unabhängig davon, ob es aus Sulfat oder Chloridlsgg. erhalten wird; sie nimmt mit wachsender Acidität der Lsg. zu u. wird durch den Zusatz von Na-Salzen zur Lsg. vermindert. Ebenso vergrößern Na-Salze die Biegsamkeit des Elektrolytnickels. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 910—17. 15/10. [14/8.] Lab. f. Elektrochem. u. Physik. Chem. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

**W. Fahrion, Über das Kolophonium und seine Bestimmung in Fetten.** Kolophonium besteht in der Hauptsache aus *Abietinsäure*; daneben finden sich in allen Kolophoniumsorten in größerer oder geringerer Menge *Oxyabietinsäuren*, die die Säurezahl des Kolophoniums erniedrigen, bezw. sein Mol.-Gew. erhöhen. Die von TWITCHELL angegebene Methode zur Best. des Kolophoniums in Fetten hat auch in der von H. WOLFF (Farbenzeitung 16. 323) abgeänderten Form noch verschiedene Fehlerquellen, die Vf. eingehend bespricht. Er empfiehlt folgende Methode zur *Best. freier Harzsäuren in fetten Ölen*. Zu 50 ccm PAe. und 20 ccm 96%ig. A. in einem Scheidetrichter von 250 ccm Fassung gibt man 5 g des betreffenden Öles, löst unter Umschwenken, fügt Phenolphthalein hinzu und titriert mit wss. n.-Lauge unter Umschütteln auf Rot. Man verd. mit so viel W., daß der A. etwa 60%ig. ist, und schüttelt nochmals kräftig durch. Wenn die rote Seifenlsg. völlig klar ist, zieht man sie in eine Porzellanschale ab und wäscht den Scheidetrichter nach Beseitigung der PAe.-Lsg. mit w. W. nach. Man fügt zu der Seifenlsg. noch 1 ccm n.-Lauge und dampft auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des A. ein. Der mit W. aufgenommene Rückstand wird im Scheidetrichter mit Ä. und HCl geschüttelt (nötigenfalls wiederholt), nach dem Verdunsten des Ä. wird das Gemisch der freien Fett- und Harzsäuren, in 20 ccm absolutem A. gel., im Scheidetrichter mit 20 ccm PAe. und 1 ccm konz. HCl durchgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen, und nach Zusatz von Phenolphthalein mit wss. n.-NaOH unter Umschütteln auf Rot titriert. Man fügt soviel W. zu, daß der A. 60%ig. wird, und schüttelt nochmals durch. Die klar gewordene Harzseifenlsg. wird nochmals mit PAe. geschüttelt, dann, wie oben, der A. verjagt, die Harzsäure durch Ä. und HCl isoliert, die äth. Lsg. in der Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand noch eine Stunde auf dem stark sd. Wasserbade belassen und dann gewogen. Um von den Harzsäuregehalten auf die Kolophoniumgehalte zu kommen, wurde das Unverseifbare in der Weise bestimmt, daß die Substanz mit überschüssiger alkoh. Lauge verseift, die Lsg. mit W. auf etwa 60% A. verd., dreimal mit PAe. ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge einmal mit 60%ig. A. gewaschen wurden. Es würde sich empfehlen, entweder den Durchschnittsgehalt des Leinöls an Unverseifbarem etwa mit 1% in Rechnung zu stellen oder überhaupt nicht den Gehalt an Kolophonium, sondern den an Harzsäuren anzugeben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 239—42. Oktober.) ROTH-Cöthen.

**A. D. Thorburn, Bestimmung von Morphin durch Extraktion mit Phenyläthylalkohol.** Phenyläthylalkohol löst etwas mehr als  $\frac{1}{20}$  seines Gewichts von krystallisiertem Morphin bei Zimmertemp.; er selbst ist swl. in W. — Zur Best. von Morphin wird deshalb die wss. Lsg. von Salzen desselben ammoniakalisch gemacht, mit einer Mischung von 3 Tln. Phenyläthylalkohol und 1 Tl. Bzl. ausgeschüttelt, bis eine Probe mit MAYERS Reagens oder mit J die vollständige Extraktion aus der wss. Lsg. anzeigen, was gewöhnlich nach zwei Extraktionen der Fall ist, die Lsg. 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, eine bekannte Menge  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  zugefügt und die wss. Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Hämatoxylin als Indicator titriert; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-S. entspricht 0,030 g kryst. oder 0,0283 g wasserfreiem Morphin, oder 0,0376 g kryst. Morphinsulfat. Die Methode ist geeignet für Mengen von weniger als 0,175 g u. kann in ca. 4 Stdn. ausgeführt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 754—56. Oktober. [5/7.] Indianapolis. Lab. von PITMAN-MYERS Comp.) BUSCH.

## Technische Chemie.

Karl Branngard, *Verminderung der Kesselsteinbildung durch Zuführung von Kohlensäure zum Speisewasser*. Die Beobachtungen von KLOPSCH (Zeitung des Vereins Deutscher Eisenbahnverwaltungen 1911. 665), nach denen durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Kesselspeisewasser eine vermehrte Ablagerung im Rohwasserbassin und Abnahme der Kesselsteinbildung in den Lokomotivkesseln herbeigeführt werden soll, kann Vf. auf Grund eigener Verss. nicht bestätigen. Auf die korrodierende Wrkg. stark  $\text{CO}_2$ -haltigen Kesselspeisewassers wird hingewiesen. (Chem.-Ztg. 35. 1178 bis 1179. 21/10.) RÜHLE.

J. Drost, *Zur Frage der Verwendung verzinkter Eisenrohre zu Wasserleitungszwecken*. Aus den Verss. des Vf. ist folgendes hervorzuheben: Wenn die Verzinkung auch nur ganz geringe Fehlstellen hat oder aus unreinem Werkzeuginn hergestellt ist, so greift vor allem  $\text{CO}_2$ -haltiges W. sehr stark an unter B. von  $\text{ZnCO}_3$ . Nitrate werden zu  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  reduziert. Durch O-haltiges W. findet Abscheidung von  $\text{Zn(OH)}_2$  statt, außerdem Reduktion von Nitrat zu Nitrit und  $\text{NH}_3$ . (Apoth.-Ztg. 26. 899—900. 28/10. Kiel. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Landwirtschaftskammer.) GRIMME.

H. Schilling, *Vorkommen von Nickel im Ferrovandin und seine Bestimmung in diesem*. Von 5 Proben Ferrovandin waren 3 frei von Nickel, 2 enthielten davon 2,85 und 0,91%. Die Bestimmung des Ni geschieht nach BRUNCK nach Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  in der salzsauren, mit Weinsäurelsg. versetzten Lsg. durch Fällen als Nickeldimethylglyoxim. (Chem.-Ztg. 35. 1190. 24/10.) RÜHLE.

Felix Fritz, *Die Fabrikation des Linoxyns*. Zwei verschiedene Arten von Linoxyn sind bekannt, je nachdem es durch Oxydation oder Polymerisation gewonnen wird. In der Technik laufen beide Vorgänge durcheinander, immerhin kann unter Berücksichtigung der in der Hauptsache vor sich gehenden Rk. das nach dem WALTONSchen Verf. erzeugte Material als oxydiertes Leinöl, das nach der Methode von PARNACOTT-TAYLOR hergestellte feste Öl, sogenanntes Schwarzöl, als polymerisiertes Leinöl bezeichnet werden. Vf. bespricht eingehend die verschiedenen Verf. zur Darst. von Linoxyn u. führt folgende elementare Analysen an:

	Leinöl		Linoxyn (Altwattonöl) <sup>1)</sup>		
	I.	II.	I.	II.	III.
C . . . . .	75,68	75,68	66,68	66,39	66,39%
H . . . . .	11,11	10,74	9,41	9,38	9,41%
O . . . . .	13,21	13,58	23,91	24,23	24,20%

	Linoxyn (Bedfordöl)		Linoxyn (Uviolöl) <sup>2)</sup>		Linoxyn (Tayloröl)	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C . . . . .	67,73	67,74	69,58	69,66	73,63	73,49%
H . . . . .	9,82	9,45	9,64	9,80	10,32	10,32%
O . . . . .	20,65	21,01 <sup>3)</sup>	20,78	20,54	16,05	16,19%

<sup>1)</sup> Als Neuwaltonöl kommt ein nach einem Schnell oxydationsverfahren von WALTON (DRP. 83584) gewonnenes Linoxyn in den Handel. — <sup>2)</sup> Asche betrug in beiden Fällen 1,8%. — <sup>3)</sup> Nach GENTHE (Chem.-Ztg. 33. 794).

(Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 247—49. Oktober u. 265—67. November. Bremen.)  
ROTH-Cöthen.

G. v. Georgievics und Artur Pollak, *Studien über Adsorption in Lösungen. I. Abhandlung: Über die Aufnahme von Säuren durch Schafwolle.* Zweck der Unters. war in erster Linie, festzustellen, ob die Aufnahme von SS. durch animalische Fasern ein Adsorptionsvorgang ist, und ob dieser Vorgang in einem nachweisbaren und definierbaren Zusammenhang mit der Stärke der betreffenden SS. steht. — Die Reinigung der zu den Verss. verwendeten Wolle (feines Kammgarn) erfolgte durch mehrmaliges Kochen mit destilliertem W., Behandlung mit w. Seifenlsg., Waschen,  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit einer Lsg., die ca. 2% HCl vom Gewicht der Wolle enthielt, Behandlung mit einer lauwarmen, sehr verd. Ammoniumcarbonatlösung, dann Waschen mit warmem, mit Essigsäure sehr schwach angesäuertem W. und wiederholtes Waschen mit sd. W. — Aus den im Original in Tabellen u. Kurven niedergelegten Verteilungsverss. mit Schwefelsäure, Salzsäure, Oxal-, Bernstein- u. Essigsäure ergibt sich zunächst, daß die Aufnahme von SS. durch Schafwolle tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist, der innerhalb gewisser Grenzen gesetzmäßig verläuft. Bei den niedrigsten Konzentrationen verläuft die Säureaufnahme

unregelmäßig; die Werte für  $\frac{\sqrt{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}}$  zeigen erst bei einer Konzentration von ca. 0,5 g S. pro 250 cem Flotte eine befriedigende Konstanz.

Zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Adsorbierbarkeit u. anderen Eigenschaften der SS. dienten weiter Salpeter-, Ameisen- u. Adipinsäure. Es ergab sich, daß es meist nicht möglich ist, die Frage, ob eine S. von Wolle stärker oder schwächer adsorbiert wird als eine andere, eindeutig zu entscheiden; die Abnahme der prozentischen Aufnahme bei steigender Konzentration der angewandten Säurelsgg. ist bei den verschiedenen SS. verschieden groß, so daß manche SS. aus verdünnteren Lsgg. stärker als andere adsorbiert werden, während sich bei größeren Konzentrationen dieses Verhältnis umkehrt. Im allgemeinen, aber nicht durchweg, werden Mineralsäuren stärker adsorbiert als Fettsäuren. Zwischen der Stärke einer S. und ihrer Adsorbierbarkeit besteht keine Proportionalität; überhaupt ist ein Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und dem Dissoziationsgrad einer Säurelsg. nicht nachweisbar. — Von der Temp. ist die Adsorption von SS. durch Wolle wenig abhängig; bei höherer Temp. wird durchweg, wie bei Farbsäuren, weniger adsorbiert. Die gewichtsanalytischen Bestst. von HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach der Adsorption stimmen mit den durch Titration ermittelten Werten sehr genau überein, ein Beweis, daß eine „Aufschließung“ der Wolle nicht so leicht eintritt, wie manchmal angenommen wird. — Das Absättigungsvermögen der Wolle für SS. ist bei Anwendung eines Säuregemisches kleiner. Es kann also hier von einer einfachen Salzbildung zwischen Fasersubstanz und Säure nicht gesprochen werden. (Monatshefte f. Chemie 32. 655—75. 18/10. [16/6.\*].) HÖHN.

Georg Grasser, *Ausfärbeversuche mit Teerfarbstoffen.* Vf. empfiehlt zu Probe-färbungen für die Lederfärberei Verwendung der Falzspäne des Chromleders, die sich leichter und schneller entsäuern lassen als Lederstücke und infolge ihrer größeren Oberfläche und deren wolligen Charakters leicht, selbst in kleiner Menge die Farbflotten entfärben. (Collegium 1911. 379—80. 21/10. 381—82. 28/10. [28/9.] Graz. Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH SÖHNE.) RÜTLE.

Georg Grasser, *Die Verwendung des Chromleders für die Beurteilung der Gerbstoffextrakte.* Da die künstlich animalisierte Baumwolle (vgl. GANSSER, Collegium 1911. 177; C. 1911. I. 1892) zu ihrer Herst., sowie zum Angerben einen besonderen App. erfordert, hat Vf. mit Erfolg chromgares Kalbleder zum Anfärben, bezw.

zur Best. des Grades der Entfärbung eines Extraktes benutzt. — Bei den jetzt üblichen Verff. für Ausfärbeverss. werden stets gleiche Mengen der verschiedenen gerbstoffreichen, miteinander zu vergleichenden Extrakte angewendet; ein einwandfreier Vergleich kann aber wohl nur dann stattfinden, wenn ihrem Gerbstoffgehalte umgekehrt proportionale Mengen der einzelnen Extrakte zur Angerbung auf Leder verwendet werden. — Einer der Hauptmängel des zurzeit gebräuchlichen Schüttel- und Filterverf. ist, daß bei der normalen Gerbung nicht so viel Nichtgerbstoffe aus den Brühen in das Leder gehen, als dies bei der Hautpulverentgerbung der Fall ist, und daß somit die Analysenverff. einen größeren Gerbstoffgehalt ermitteln, als tatsächlich von der Haut aufgenommen wird, abgesehen davon, daß eine vollständige Entgerbung von Brühen nie möglich ist. Deshalb sind die Analysenwerte nicht allein für hellere oder dunklere Extrakte maßgebend, vielmehr spielt die Eigenfarbe der Gerbstoffe eine Hauptrolle. Deshalb hat Vf. auch vorgeschlagen, bei Anfärbeverss. nicht gleiche Mengen verschieden starker Extrakte zu verwenden, sondern hierbei den Gehalt an Gerbstoff zu berücksichtigen. (Collegium 1911. 390—92. 28/10. [28/9.] Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.)  
RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 8k. Nr. 240512** vom 26/2. 1910. [8/11. 1911].

Louis Meunier, Lyon, *Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit und Widerstandsfähigkeit tierischer Fasern gegenüber Wasser, Wärme und chemischen Reagenzien*. Die Faserstoffe werden der Einw. von Chinonen, Hydrochinonen oder deren Substitutionsprodd. ausgesetzt.

**Kl. 12i. Nr. 240474** vom 4/12. 1909. [6/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237561 vom 24/7. 1909; C. 1911. II. 812.)

Hermann Rabe, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure in Bleikammern*. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Gasen ein Hindernis beim Übertritt nach hinten zu bieten, das derartig beschaffen ist, daß der Spiralweg der Gase selbst nicht beeinträchtigt ist. Dieses Hindernis besteht in der Abtrennung des vorderen oberen Kammerteiles durch eine mit der Decke verbundene, vorhangartige Wand, bezw. mehrere solcher Wände von den dahinter liegenden Teilen des oberen Kammerraumes. An Stelle der vorhangartigen Zwischenwände kann auch die Kammerdecke in der Richtung von der Vorderwand zur Hinterwand eine Senkung erfahren, so daß also die Kammer von vorn nach hinten in ihrer Höhe abnimmt.

**Kl. 12p. Nr. 240612** vom 9/12. 1910. [11/11. 1911].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von sulfosalicylsaurem Hexamethylentetramin*. Es wurde gefunden, daß man durch Einw. von zwei Gewichtsteilen Sulfosalicylsäure in alkoh. Lsg. auf die wss. Lsg. von 1 Gewichtsteil Hexamethylentetramin ein gut krystallisierendes und deshalb leicht in reiner Form gewinnbares Sulfosalicylat des Hexamethylentetramins erhalten kann, das nicht nur wie die bisher bekannten Salze des Hexamethylentetramins antiseptisch wirkt, sondern außerdem noch den Vorzug besitzt, stark adstringierend auf die entzündeten Schleinhäute der Gallenwege u. der Harnblase zu wirken. Das Salz hat die Zus.  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ ; es bildet prismatische Krystalle, in W. ll., in A. wl. Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren entweicht Formaldehyd.

**Kl. 16. Nr. 240875** vom 25/12. 1908. [10/11. 1911].

**August Hauck**, Friedrichsthal, Kr. Saarbrücken, *Gewinnung von citronensäurelöslichen Erdalkali- und Tonerdesalzen der Metaphosphorsäure*. Dreibasische Erdalkali- oder Tonerdesalze der Phosphorsäure werden durch Erhitzen auf Temp. von mindestens 2000° unter Zuführung von sauerstoffhaltigen Gasen, bezw. bei Anwesenheit fester Oxydationsmittel, z. B. Braunstein, in Prodd. von wesentlich gesteigerter Citronensäurelöslichkeit umgewandelt. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Umsetzung metaposphorsaure Salze.

**Kl. 22b. Nr. 240520** vom 30/9. 1910. [6/11. 1911].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Anthrachinonaldehyde oder deren Derivate mit Hydrazinen der Anthrachinonreihe, bezw. deren Derivaten kondensiert. — Die Patentschrift enthält in einer Tabelle die Färbung von Baumwolle aus der Küpe, der Lsg. in konz. Schwefelsäure mit u. ohne Zusatz von Borsäure für die Hydrazonverb. aus *Anthrachinon-1-hydrazin*, *Anthrachinon-2-hydrazin* und *Anthrachinon-1,5-dihydrazin* mit *Anthrachinon-2-aldehyd*, *1-Chloranthrachinon-2-aldehyd*, *1-Oxy-4-bromanthrachinon-2-aldehyd*, *1-Oxyanthrachinon-2-aldehyd*, *6-Chloranthrachinon-2-aldehyd*, *Nitroanthrachinon-2-aldehyd*, *Aminoanthrachinon-2-aldehyd*, *1,6-Dichloranthrachinon-2-aldehyd*, *4-Chloranthrachinon-1-aldehyd*,

**Kl. 22c. Nr. 240521** vom 28/8. 1910. [6/11. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen aus den gemäß dem Verfahren des französischen Patents 429 965 erhältlichen Farbstoffen*. In dem französischen Patent 429 965 ist ein Verf. zur Darst. von *Oxazinfarbstoffen*, die aus Pyrogallolderivaten u. p-Nitrosophenolen oder Chinonchlorimiden erhalten werden, u. zur Darst. ihrer Leukoverbb. durch Reduktion beschrieben. Es wurde gefunden, daß man zu neuen, sich durch bedeutend braunere Nuancen der Chromlacke auszeichnenden Leukokörpern dadurch gelangen kann, daß man die genannten Farbstoffe mit Salzen der schwefligen S. behandelt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Behandlung des Farbstoffes aus *Gallaminsäure* und p-Nitrosophenol mit Natriumsulfit und mit Natriumbisulfit.

**Kl. 22a. Nr. 240522** vom 7/12. 1910. [6/11. 1911].

**Albert Redlich** und **Gustav Deutsch**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Der *Gerbstoff* der Mangroverinde oder des Quebrachoholzes, bezw. die bei Fabrikation leicht- u. klarlöslichen Quebrachoextraktes ausgeschiedenen Phlobaphene werden mit Schwefelnatrium und Schwefel auf höhere Temp. erhitzt. Man erhält sehr ausgiebige Farbstoffe, die Baumwolle direkt mit grauer bis brauner Nuance anfärben.

**Kl. 23b. Nr. 240580** vom 25/7. 1908. [9/11. 1911].

**Emile Guillaume**, Paris, *Verfahren zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Flüssigkeitsgemischen, insbesondere von Rohpetroleum*. Das Verf. besteht darin, daß man die Fraktionierung in einer einzigen Säule vornimmt, in welche die zu fraktionierende Fl. von oben eingeführt wird, daß man jede der einzelnen Fraktionen in entsprechender Höhe der Destilliersäule dampfförmig für sich abzieht und nach einer der zu jeder Fraktion gehörigen besonderen Rektifiziersäule leitet, von denen jede für sich wieder mit einem Kondensator verbunden ist. Dabei sind die einzelnen Fraktionen in der Destilliersäule derart verteilt, daß, wenn

man die bezüglichen Fraktionen in der Reihenfolge abnehmender Flüchtigkeit betrachtet, die das erste Destillat darstellende flüchtigste Fraktion am oberen Teile der Destilliersäule austritt, während die das zweite Destillat darstellende Fraktion an einer Stelle der Destilliersäule entnommen wird, die genügend tief unterhalb des Eintritts des zu behandelnden Destillationsgutes liegt, damit, in der Höhe der betreffenden Stelle, das erste Destillat vollkommen destilliert ist, d. h. bereits aus der an dieser Stelle in Destillation befindlichen Fl. ausgeschieden ist. Dies gilt so weiter für die Entnahmen sämtlicher anderer Fraktionen, wobei die rückständige Fl., die durch den unteren Teil der Destilliersäule abzieht, aus dem am wenigsten flüchtigen Prod. besteht; außerdem wird jede der verschiedenen, in der angegebenen Weise entnommenen Fraktionen unmittelbar in den unteren Teil der zugehörigen Rektifiziersäule eingeleitet, aus welcher das flüchtigste Produkt der betreffenden Fraktion als vollkommen rektifizierter einheitlicher Vorlauf abgezogen wird, während alle anderen weniger flüchtigen Bestandteile der betreffenden Fraktion als Nachlauf in die Destilliersäule zurückfließen, und zwar auf denjenigen Boden, der sich unmittelbar unterhalb der Stelle befindet, an welcher die betreffende Fraktion entnommen wurde.

**Kl. 30i. Nr. 240482** vom 1/5. 1910. [6/11. 1911].

**Aktiengesellschaft für Asphaltierung und Dachbedeckung vormalis Johannes Jeserich**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen, haltbaren, formaldehydhaltigen, eventuell Mineral-, Teer- oder Harzöle oder Teer in Emulsion enthaltenden Desinfektionsmittels*. Man führt einerseits Ricinusöl oder andere ähnliche Öle in bekannter Weise mittels Schwefelsäure in Sulfosäuren über, neutralisiert sie nahezu nach der Trennung von der freien Schwefelsäure mittels Alkali und konz. sie. Andererseits führt man in eine frisch bereitete Caseinatlg., die zweckmäßig dadurch hergestellt wird, daß aus abgerahmter Milch mittels Lab gewonnenes Casein gewaschen, abgepreßt und in wenig Boraxlsg. gel. wird, Formaldehyd ein, am besten, indem man Formaldehyd gasförmig in die Lsg. bis zur Sättigung einleitet. Etwa gleiche Teile der Sulfosäure und der formaldehydhaltigen Caseinatlg. werden alsdann gemischt. Das erhaltene Präparat, in dem sich der Formaldehyd fast unbegrenzt lange völlig unverändert erhält, kann bereits für sich als Desinfektionsmittel für viele Zwecke Verwendung finden. Seine größte Bedeutung aber hat das Präparat als Emulgierungsmittel für Mineralöle, Teeröle, Teerarten, Harzöle, also für die Herst. von stark desinfizierend wirkenden und die desinfizierende Kraft dauernd behaltenden Ölemulsionen aller Art.

**Kl. 39b. Nr. 240584** vom 12/12. 1909. [9/11. 1911].

**François Lebreil**, Villeurbanne (Rhône), und **Raoul Desgeorge**, Lyon, *Verfahren, um Casein zur Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeignet zu machen*. Das Casein wird mit geringen Mengen von Aceton, seinen Homologen oder Derivaten, eventuell unter Druck, erhitzt.

**Kl. 42k. Nr. 240586** vom 29/11. 1910. [7/11. 1911].

**Romuald Nowicki**, Mähr.-Ostrau, *Einrichtung zur explosionssicheren Prüfung hochkomprimierter Gase*. Im Ventilanschluß ist ein Metallkörper (mit abgerundeten Kanten) angeordnet, welcher eine rasche Wärmeableitung bewirkt, und vor dem Manometer wird eine Kompensationsrohrschlange eingeschaltet.

**Kl. 80b. Nr. 237777** vom 23/12. 1908. [7/11. 1911].

**Hans Kühl**, Groß-Lichterfelde b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke*, dadurch gekennzeichnet, daß beständige Schlackengranulate,

die an sich nicht oder nicht zementartig erhärten, mit erheblichen Mengen Gips, die 2%, übersteigen, vermahlen werden.

### Bibliographie.

- Beltzer, F. J. G., *La Chimie Industrielle moderne. Volume II: Métaux; Chimie organique.* Paris 1911. gr. in-8. VIII et 798 pg. av. 101 figures. Mark 17.  
L'ouvrage complet, 2 vols. 1909—1911. 720 et 806 pg. av. 266 fig. Mark 34.
- Billiter, J., *Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie.* Band II: Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung. Mit Anhang: Neuerungen der letzten Zeit auf dem Gesamtgebiete der technischen Elektrolyse wässriger Lösungen. Halle 1911. gr. 8. IX und 535 SS. mit 9 Figuren. Mark 28,50.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1909—1911. 284 u. 544 SS. mit 126 Figuren. Mark 40,50.
- Blanchard, A. A., *Synthetic Inorganic Chemistry.* 2. edition. New York 1910. 8. with figures. cloth. Mark 8.
- Blount, B., and Bloxam, A. G., *Chemistry for Engineers and Manufacturers.* 2. edition, enlarged. London 1911. 8. 404 pg. cloth. Mark 14,50.
- Bohr, N., *Studier over Metallernes Elektrontheori.* Kjöbenhavn 1911. 8. 128 pg. Mark 3,60.
- Chemische Technologie der Neuzeit.* Bearbeitet von K. ARNDT, E. BÖRNSTEIN, E. VALENTA u. a., herausgegeben von O. Dammer. Stuttgart 1911. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 15 u. 16: S. I—XXIV u. 769—1049 (v. Band III). Mark 9.  
Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1910—1911. 567, 1084 u. 1073 SS. mit 1477 Fig. Mark 93, in Halbfranzband Mark 99.
- Clarke, H. T., *Handbook of Organic Analysis, qualitative and quantitative.* London 1911. 8. 272 pg. cloth. Mark 5,20.
- Curie, P., *Die Radioaktivität.* Deutsche Ausgabe, von B. Finkelstein. 2 Bände. Leipzig 1912. gr. 8. 434 u. 589 SS. mit 1 Bildnis, 7 Tafeln und 200 Figuren. Mark 28.
- Dahle, C. U., *Haandbok i Naeringsmiddelanalyse.* Christiania 1911. 8. 120 pg. Gebunden. Mark 3,60.
- Egger, F., *Über die Vergärung der Ameisensäure in künstlichen Nährböden bei Gegenwart verschiedener Zuckerarten und Aminosäuren.* Heidelberg 1910. 8. 179 SS. Mark 3.
- Elsden, J. V., *Principles of Chemical Geology.* New York 1910. 8. with figures. cloth. Mark 8.
- Etard, A., *Les nouvelles Théories Chimiques.* 4. édition. Paris 1910. 8. 196 pg. av. figures. Mark 2,20.
- Feist, K., *Grundbegriffe und wichtigste Reaktionen der Maßanalyse, zum Gebrauch in der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Gießen.* Berlin 1911. 1 Tafel in-fol. auf Karton. Mark —,25.
- Fischer E., *Taschenbuch für Mineraliensammler.* 5., vermehrte Auflage. Leipzig 1911. kl. 8. X und 324 SS. mit 2 farbigen Tafeln u. Figuren. Leinenband. Mark 7.
- Foulk, C. W., *Introductory Notes on Quantitative Chemical Analysis.* 2., enlarged edition. Columbus, Oh., 1911. 8. with figures. cloth. Mark 12,50.

- Fritsch, J.**, Fabrication du Ciment. Chaux hydrauliques. Analyse des matières premières et des produits fabriqués. Paris 1911. gr. in-8. VI et 503 pg. av. 3 planches et 202 figures. Mark 20.
- Gilkinet, A.**, Traité de Chimie Pharmaceutique. 3. édition. 2 volumes. Paris 1910. gr. in-8. av. figures. Mark 21.
- Glikin, W.**, Calorimetrische Methodik. Leitfaden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper, einschließlich Nahrungstoffe u. Stoffwechselprodukte, und zur Messung der tierischen Wärmeproduktion. Berlin 1911. gr. 8. VII und 258 SS. mit 51 Figuren. Mark 10.
- Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden.** Herausgegeben von E. Abderhalden. (5 Bände.) Bd. V. Teil 1. Wien 1911. gr. 8. V u. 672 SS. mit 168 zum Teil farbigen Figuren. Mark 28.  
Band I—IV. 1909—1910. 4072 SS. mit 1184 Figuren. Mark 157.
- Handlexikon, Biochemisches.** Bearbeitet von H. ALTENBURG, J. BANG, W. CRAMER, R. KOBERT u. a., herausgegeben von E. Abderhalden. (7 Bände.) Band I (2 Teile): Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe, Alkohole der aliphatischen Reihe, Phenole; Alkohole der aromatischen Reihe, Aldehyde; Ketone, Säuren, heterocyclische Verbindungen. Berlin 1911. gr. 8. XVIII u. 1499 SS. Mark 92.  
Bisher erschienen (1910—1911): Band II, III, IV 1. Hälfte, V, VI u. VII 1. Hälfte. Mark 160.
- Hinds, J. J. D.**, Qualitative Chemical Analysis from the standpoint of Solubilities, Ionization and Mass-action. Easton, Pa., 1910. 8. cloth. Mark 10.
- Iddings, J. P.**, Rock Minerals. 2. edition, enlarged. London 1911. roy. 8. with illustrations. cloth. Mark 21,60.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Troeger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 29—31. Braunschweig 1911. gr. 8. Organischer Teil S. 5041—5280 u. Anorganischer Teil S. 1681—2160. Mark 24.
- König, J.**, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 4., neubearbeitete Auflage. Berlin 1911. gr. 8. XX u. 1226 SS. mit 426 Fig. Leinenband. Mark 35.
- Leimdörfer, J.**, Beiträge zur Technologie der Seife auf kolloidchemischer Grundlage. Dresden 1911. 8. mit 2 Tafeln u. 5 Figuren. Mark 1,80.
- Limmer, F.**, Das Ausbleichverfahren (Farbenanpassungsverfahren). Eine Möglichkeit der direkten Körperfarbenphotographie. Halle 1911. 8. 163 SS. mit 7 Figuren. Mark 6.
- Löb, W.**, Einführung in die Biochemie in elementarer Darstellung. Leipzig 1911. 8. 87 SS. mit 12 Figuren. Mark 1.
- Long, J. W.**, Physiological Chemistry. New-York 1910. 8. with figures. cloth. Mark 12,50.
- Monvoisin, A.**, Alcool et Distillerie. Utilisation des sous-produits. Analyse. Paris 1910. 8. 452 pg.
- Moreau, E.**, Etude chimique, biologique et bactériologique des Miels Français. Leurs principales falsifications. Paris 1911. gr. in-8. 120 pg. Mark 4,50.
- Partington, J. R.**, Higher Mathematics for Chemical Students. London 1911. 8. 278 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.
- Wickop, L.**, Die Herstellung der Alkalibichromate. Halle 1911. (Aus der Sammlung „Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.“) gr. 8. IX u. 134 SS. mit 35 Figuren. Mark 6.