

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 15.

12. April.

Apparate.

Hugo Krüß, *Einfaches Kontrastphotometer*. LANCELOT W. WILD hat vor einiger Zeit (The Illuminating Engineer London 1. S25) zur Herst. eines Flimmerphotometers eine recht einfache Anordnung benutzt, welche in Fig. 39 schematisch wiedergegeben ist. Der App. ähnelt in manchen Teilen dem LUMMER-BRODHUNSCHEM Photometer. Die Strahlen fallen durch seitliche Öffnungen des Gehäuses auf einen Gipsschirm *G*. An den beiden inneren Seiten des Gehäuses ist je ein Spiegel *S* angebracht. Ein gleichseitiges Prisma *P* ist so aufgestellt, daß beim Betrachten desselben mittels des Fernrohres *F* die beiden den Spiegeln *S* zugekehrten Seitenflächen durch die an den Spiegeln *S* entstehenden Bilder der beiden Seiten des Gipsschirmes *G* beleuchtet erscheinen. Vf. hat die Empfindlichkeit des App. durch Einführung des Kontrastprinzips erhöht. Er hat unmittelbar vor den Seitenflächen des Prismas *P* die Kontrastgläser *K* so angebracht, daß sie die Seitenflächen in der ganzen Höhe bedecken; durch ein photographisches Verf. aber hat er bewirkt, daß bei dem einen Kontrastglase in der oberen, bei dem anderen in der unteren Hälfte eine Schwächung des durchtretenden Lichtes um 8—10% bewirkt wird. So erhält er ganz scharfe Grenzen zwischen den Quadranten des Photometerfeldes (*A*), der App. besitzt infolgedessen eine weit größere Empfindlichkeit als das einfache RITCHIESCHE Photometer. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 121—22. 11/2. Hamburg.)

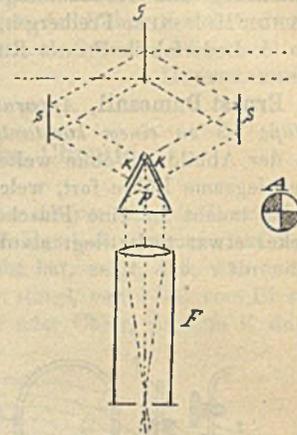


Fig. 39.

LEIMBACH.

Samuel M. Bain, *Ein Extraktionsapparat*. Vf. beschreibt einen für 20 Kölbchen eingerichteten Extraktionsapparat, der sich ihm bei der Entfettung von Baumwollsamensamen als praktisch erwiesen hat. Die Heizanlage ist im wesentlichen der von HOPKINS beschriebenen (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 645; C. 99. II. 577) nachgebildet; oberhalb der Extraktionskölbchen ist ein Kasten von galvanisiertem Eisenblech angebracht, der mit Wasserzu- u. -abfluß versehen ist, und in dem die aus Zinnrohr gefertigten Kühleislangen liegen. Die zu extrahierende Substanz wird in ein vom Vf. konstruiertes (im Original abgebildetes) Gläschen gebracht, in dem sie direkt gewogen u. ohne Umfüllen getrocknet u. später auch extrahiert werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 455—57. Novbr. [25/8.] 1910.)

HELLE.

M. M. Mac Lean, *Ein zweckmäßiger Trockenofen*. Vf. beschreibt einen mit nicht allzu großen Mitteln beschaffbaren, elektrisch geheizten Trockenofen, der sich

zum Trocknen bei verschiedenen Tempp. eignet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 480—81. Novbr. 1910. Battle Creek. Mich. Lab. POSTUM CEREAL CO. Ltd.) HELLE.

Georg Grasser, *Volumenometer für Leder, Gerbstoffe, Holz, Kork, Samen etc.* Der App. entspricht im Prinzip dem von PAESSLER („Die Untersuchungsmethoden des löhgaren und des chromgaren Leders“, S. 35) angegebenen App., in dem das Volumen des Leders (ein Streifen von 25—30 cm Länge und 1—1,5 cm Breite) durch die verdrängte Menge Hg gemessen wird. Da das Ablesen des Hg-Standes bei dem PAESZLERSchen App. im gleichen Rohre, in dem auch das Untertauchen des Leders in Hg geschieht, vor sich geht, und die Breite des Lederstreifens ein ziemlich weites Lumen des Meßrohres bedingt, so ist es unmöglich, $\frac{1}{10}$ ccm abzulesen. Um dies zu ermöglichen, trennt Vf. den App. in ein Volumverdrängungsrohr u. in ein derartig eng gebautes Meßrohr, daß möglichst genaue Ablesungen vorgenommen werden können. Der App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben; er wird hergestellt von der Firma ARTHUR MEISSNER, Freiberg i. S. (Collegium 1911. 69—70. 25/2. [9/2.] Graz. Chem. Lab. d. Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.) RÜHLE.

Ernest Dumesnil, *Apparat zum gleichzeitigen und automatischen Füllen mehrerer Gefäße bis zu einem konstanten Niveau.* Die Konstruktion des App. Fig. 40 ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich. Jede der 6 Röhren s' setzt sich in eine biegsame Röhre fort, welche in ein Mundstück B endigt. Jedes dieser Mundstücke taucht in eine Flasche F derart ein, daß die untere Öffnung des Mundstückes etwas tiefer liegt als diejenige der Röhre S . — Das Mundstück B (Fig. 41),

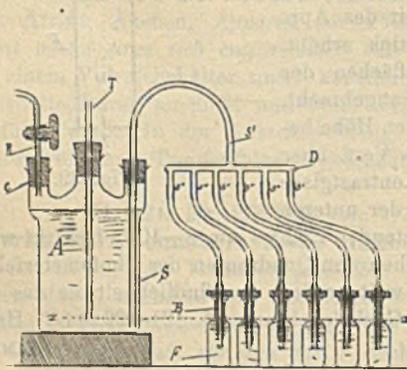


Fig. 40.

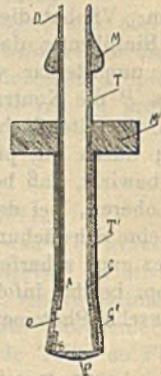


Fig. 41.

aus vernickeltem oder verzinnem Kupfer ausgeführt, besteht aus einer zylindrischen Röhre T , welche in einen konischen Teil C endigt, der durch eine Platte P verschlossen ist und seitlich 3 Löcher O besitzt. Eine äußere Röhre T' , welche leicht an der Außenseite von T entlanggleitet, endigt gleichfalls in einen konischen Teil C' , der auf den Teil C wasserdicht aufgeschliffen ist. Die Röhre T' trägt an ihrem oberen Ende einen Klotz M , der so schwer ist, daß bei vertikaler Lage des Mundstückes B die vorher etwas in die Höhe gehobene und dann frei gegebene Röhre T' infolge der Wrkg. der Schwerkraft sofort die in der Fig. 41 angegebene Lage einnimmt. Die Röhre T trägt ebenfalls einen Klotz M' , gegen den M anstößt, sobald T' gehoben wird.

Solange das Mundstück B sich in der Lage der Fig. 41 befindet, kann aus

ihm keine Fl. ausfließen. Hängt man das Mundstück aber in den Hals einer Flasche derart ein, daß *M* auf die Flaschenöffnung zu liegen kommt, so gleitet die Röhre *T* so weit in die Flasche hinein, bis *M* an *M'* anstößt. Die Fl. kann jetzt aus den Öffnungen *O*, die von *T'* nicht mehr verschlossen sind, ausfließen. Hebt man dagegen *T* bei *M'* in die Höhe, so fällt *T'* infolge der Schwere von *M* sofort wieder herunter und schließt *O* ab. — Man füllt das Gefäß *A* durch *C*, setzt den Stopfen mit dem Hahn *R* auf, öffnet den Hahn, schließt die obere Öffnung der Röhre *T* von Fig. 40, öffnet die 6 Mundstücke *B* über einer Schale und bläst durch den Hahn *R* Luft in die Flasche *A*. Die Fl. steigt jetzt in den Heber *SS'* und die 6 Mundstücke. Man schließt jetzt die letzteren, öffnet *T* (der Fig. 40), schließt den Hahn *R* und hängt die Mundstücke in die zu füllenden Flaschen *F*. Die Flaschen füllen sich jetzt bis zum gewünschten Niveau, welches durch ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen der Röhre *T* (Fig. 40) in die Fl. von *A* reguliert wird. Sobald das Niveau der Fl. in *T* mit der Horizontalen *xx* korrespondiert, hört der Austritt von Fl. aus *B* auf. Das Niveau der unteren Öffnung von *T* (Fig. 40) muß also stets etwas über demjenigen der Röhre *S* sich befinden. — Der App. ist der Firma LEUNE patentiert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 90—92. Februar.)

DÜSTERREHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. K. Emerson, *Helix chemica. Eine Studie über die periodischen Beziehungen der Elemente und ihre graphische Darstellung.* Die Valenz-Volumenkurve, auf deren Wichtigkeit besonders HOPKINS aufmerksam gemacht hat, zeigt, daß, während in den kurzen Perioden der Valenz entsprechend die D. steigt, von 1—4, vom Li zum C oder vom Na zum Si, und wieder fällt zum Fluor oder Chlor, sie vom K durch das Ti und in den späteren Gruppen parallel mit der Valenz von 1—8 steigt. Das führte dazu, die zwei kurzen Reihen in der Form von CROOKESSchen Spiralen als Oktaven darzustellen, die vier langen Reihen aber als Doppeloktaven. Rückwärts wurde die Kurve dann fortgesetzt als eine Halboktave, um den H einzuschließen, und schließlich als Viertelsoktave beendet in *E*, dem Urstoff, dem Protyl BACONS, dem Äther oder Elektron mit der Valenz u. D. Null. In der entgegengesetzten Richtung aber wurde sie als vierfache Oktave vervollständigt. Das Resultat war eine Spirale mit wachsender Amplitude, in der alle Ausbiegungen nach einer Seite liegen u. eine gemeinsame Achse haben, welche in der Linie der trägen Gase liegt. Fig. 42 ist das Bild der Spirale, aber in etwas ungenauer Perspektive. Die Oktavenringe und ebenso die Doppeloktavenringe sollten, genau genommen, jeweils dieselbe Amplitude haben.

Die sehr eingehende Besprechung dieser „chemischen Schraubenlinie“

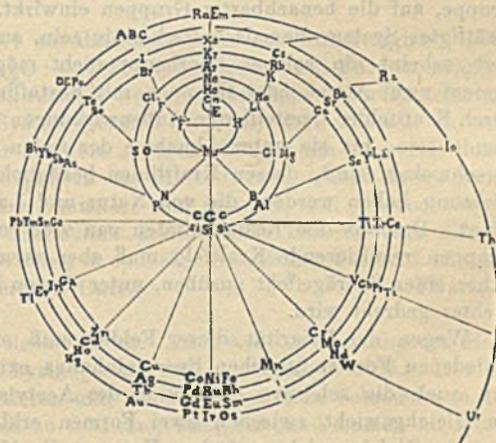


Fig. 42.

im Original kann hier nicht wiedergegeben werden. Andeutungen müssen genügen. Zahlreiche merkwürdige Beziehungen, einige Homologien, einige Analogien und einige weiter abliegende Beziehungen ließen sich aus der Kurve entwickeln. Sogenannte longitudinale Beziehungen ändern parallel mit der Achse der Figur, transversale Beziehungen ändern senkrecht dazu. In diesem Falle können sie sein symmetrisch zu der mittleren Vertikalebene und heißen dann meridional, oder sie sind symmetrisch zur Horizontalebene als äquatoriale Beziehungen. Ekliptisch heißen die Beziehungen symmetrisch zu einer Ebene, welche einen Winkel von 45° mit der Vertikalen bildet. Quadrantbeziehungen zeigen vielfache Änderung meridional und äquatorial zugleich, ekliptische Quadrantbeziehungen sind von den Quadranten bestimmt, welche die Ekliptik und die Vertikale dazu bilden. Eingeordnet werden Kondensation und Expansion, das Brechungsvermögen, spezifische Volumina, Para- und Diamagnetismus, die Fähigkeit zur B. organometallischer Verbb., Oxyd- und Sulfidbildung, Reduzierbarkeit, Atomvolumen, Kompressibilität, Gasnatur und gesteinsbildende Kraft, Stabilität der Oxyde, einfache und komplexe Valenz, Elektropotential, F. der Haloide, Verschiebung der Farben des Spektrums, Krystallographisches, das Gesetz von DULONG und PETIT, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, Löslichkeit der Verbb., V. in der Sonne, gefärbte Ionen, Härte, Dehnbarkeit. Schließlich kam Vf. noch zu besonderen Beziehungen, wenn er die Elemente auf der Schnecke in Abständen, welche ihrem At.-Gew. und ihrer D. entsprachen, ordnete. (Amer. Chem. Journ. 45. 160—210. Februar.)

LEIMBACH.

E. C. C. Baly, *Theorie der geometrischen und Stereo-Isomerie*. Aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial läßt sich der Satz herleiten, daß der Wert der spez. Drehung von der Größe einer vorhandenen Restaffinität u. ihrer Entfernung vom asymm. Atom abhängt, wobei unter Restaffinität jede Art und jeder Grad eines ungesättigten Zustandes zu verstehen ist, der, ausgehend von der ungesättigten Gruppe, auf die benachbarten Gruppen einwirkt. Hiernach dürfte ein vollkommen gesättigtes System niemals optisch-aktiv sein, auch wenn es ein asymm. C enthält, doch scheint ein solches überhaupt nicht möglich zu sein. Sind nun in einem System zwei Atome oder Gruppen mit Restaffinitäten vorhanden, so werden ihre durch Kraftfelder darstellbaren Außenwirkungen so lange in einem metastabilen Zustande sein, bis sie unter Abnahme der freien Energie zu einem neuen Kraftfeld verschmolzen sind, dessen Kraftlinien bezüglich der Molekel eine ganz bestimmte Richtung haben werden, die von Natur und Lage der ungesättigten Gruppen abhängt. Das aus den Restaffinitäten von vier verschiedenen, um ein C gelagerten Gruppen resultierende Kraftfeld muß aber asymm. sein und auf den umgebenden Äther einen Schrägeffekt ausüben, unter dessen Einfluß die Ebene des polarisierten Lichtes gedreht wird.

Wegen der Polarität dieser Felder muß ein System $A \cdot CH_2 \cdot A$ in zwei verschiedenen Formen gleichen Energieinhaltes existieren können. Tatsächlich kann nun auch die selektive Absorption des Acetylacetons gar nicht anders als durch ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen erklärt werden. Allerdings hat man hier ein Gleichgewicht zwischen Keto- u. Enolform (BALY, DESCH, Journ. Chem. Soc. London 85. 1029; C. 1904. II. 691) angenommen; da aber α, α' -disubstituierte Campherderivate (LOWRY, DESCH, Journ. Chem. Soc. London 95. 807; C. 1909. II. 28), Dimethylacetessigester (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1882) u. a. selektive Absorption zeigen, und beim Nitrocampher keinerlei Zusammenhang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit des H und der Absorption besteht, so muß ein anderer Erklärungsgrund als Tautomerie für das durch die Absorption angezeigte Gleichgewicht gesucht werden, als welcher hier die Theorie

der Kraftfelder eintritt. Das absorbierte Licht ist das Äquivalent der bei der jedesmal notwendigen Überführung des Systems in den metastabilen Zustand aufzuwendenden Arbeit. Natürlich kann auch das Lösungsmittel mit seiner Restaffinität eine Auflösung des verschmolzenen Kraftfeldes und damit die Einstellung eines Gleichgewichts bewirken.

Beim Acetessigester sind die beiden mit CH_2 verbundenen Gruppen verschieden; hier reicht der Angriff des Lichts und des als Lösungsmittel verwendeten A. zusammen nicht aus, das Gleichgewicht zu erzwingen, denn eine solche Lsg. absorbiert nicht selektiv. Erhöht man aber die Restaffinität des Lösungsmittels durch Zusatz von Alkali, so tritt Absorption ein, und zwar mit derselben Schwingungsperiode wie beim Acetylaceton. Der Einwand, daß es sich hierbei um Salzbildung handelt, wird dadurch widerlegt, daß derselbe Effekt auch dann eintritt, wenn Salzbildung nicht in Betracht kommen kann. Eine Bestätigung der Erschwerung des Eintritts des Gleichgewichts durch ungleiche Gruppen findet man in der Absorption der einfachen aliphatischen Ketone (STEWART, BALY, Journ. Chem. Soc. London 89. 489; C. 1906. I. 1778). Dasselbe gilt vom Methylacetessigester, der in zwei optisch-aktiven Formen existieren muß, die aber nur bei selektiver Absorption im Gleichgewicht, d. h. im racemischen Zustande, vorhanden sind.

Hinsichtlich der Temp. ergibt sich, daß die auflockernde Wrkg. des Lösungsmittels auf das verschmolzene Kraftfeld durch erhöhte Temp. gesteigert wird; als *racemische Temp.* ist die zu bezeichnen, bei welcher in einem Lösungsmittel das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen eintritt; sie muß in dem Lösungsmittel niedriger sein, in welchem die aktive Komponente des gel. Stoffes die kleinere Drehung hat, da das Drehungsvermögen der Stärke der Verschmelzung der Kraftfelder proportional zu setzen ist. In dieser Erklärung des Einflusses des Lösungsmittels und der *Racemie* dürfte die neue Theorie der LE BEL-VAN'T HOFFSchen überlegen sein; die neue Theorie enthält auch die Möglichkeit für das Auftreten von mehr als zwei Formen.

Diese Vorstellungen sind sofort auf die *cis-trans-Isomerie* übertragbar. Beim Aceton und Verbb. vom Typus $(A)_2C:C(A)(B)$ sind wieder zwei Formen möglich, durch äußere Mittel aber nicht nachweisbar, weil den Systemen eine ausgezeichnete Richtung fehlt. Diese tritt im System $(A)(B)C:C(A)(B)$ auf, das nur in zwei Formen existieren kann; wird hier aber ein A durch D oder ein Paar AB durch DE ersetzt, so liegen alle Richtungen in der Molekel fest, womit drei Formen möglich werden, die ja auch bei der Zimtsäure und ihren α - und β -Monohalogenderivaten wirklich existieren. — Schließlich erklärt diese Theorie auch die Beziehungen zwischen *magnetischer Drehung* u. optischer Aktivität. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 211—17. 15/3. [2/1.] Liverpool. Univ.) FRANZ.

A. Einstein, *Berichtigung zu meiner Arbeit*: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.“ (Vgl. Ann. der Physik [4] 19. 289; C. 1906. I. 1075.) Der Vf. berichtigt einen Fehler im Differenzieren und seine Folgen. Das Volumen von 1 g in W. gel. Rohrzucker berechnet sich zu 0,98 cem, während das Volumen im festen Zustand 0,61 cem ist. Die aus innerer Reibung und Diffusion von verd. Zuckerslgg. berechnete Anzahl der wahren Molekeln im Grammmolekül wird $6,56 \cdot 10^{23}$. (Ann. der Physik [4] 34. 591—92. 9/3. [Januar.] Zürich.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. N. Morse, W. W. Holland, J. C. W. Frazer und B. Mears, *Die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Temperatur*. Teil I: *Die Handhabung der bei den Messungen verwendeten Zellen*. Eine frühere Unters. (Amer. Chem. Journ. 41. 256; C. 1909. I. 1858) hat ergeben, daß innerhalb der Temp. 0—25° der Tem-

peraturkoeffizient des osmotischen Druckes bei Rohrzuckerlsgg. von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{1}$ Gramm-molekül in 1000 g W. identisch ist mit dem der Gase. Diese Unters., welche mit ungenügender Apparatur angestellt worden war, wurde nun mit vervollkommenen Mitteln wiederholt und erweitert. Das frühere Ergebnis wurde bestätigt, einige vorläufige Verss. mit konz. Lsgg. bei 30, 40 u. 50° aber zeigen, daß das Verhältnis vom osmotischen zum Gasdruck bei höherer Temp. sich vermindert, und zwar von einer Temp. an, welche zwischen 25 u. 30° liegt. Über die Ursachen dieser Erscheinung, dieser offensichtlichen Verdünnung der Rohrzuckerlsgg. bei höheren Temp., ob sie in einem Zerfall der Wassermoleküle, einer Dissoziation der Hydrate oder anderen molekularen Veränderungen zu suchen sind, kann noch nicht diskutiert werden.

In der Hauptsache enthält die vorliegende Arbeit eine eingehende Besprechung der neueren Apparatur an der Hand zahlreicher Abbildungen. Es wurde Wert gelegt auf eine sichere automatische Regulierung der Badtemp., deren Schwankungen die Resultate der früheren Verss. stark beeinflusst hatten. Ferner wurden Fehler vermieden, wie sie früher beim Öffnen und Schließen der Zellen und infolge Verwendung ungeeigneter Membranen gemacht worden waren. Es wurde darauf gesehen, daß das bei der Best. des Temperaturkoeffizienten verwendete Material homogen war, was als richtiger angesehen werden muß, als daß es besonders rein ist. Vor allem wurde aber auf die Konstruktion eines geeigneten Manometers die größte Sorgfalt verwendet. Alle Einzelheiten müssen aus dem Original entnommen werden. (Amer. Chem. Journ. 45. 91—113. Februar 1911. 237—63. März 1911. [Dezember 1910.] JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

The Svedberg, *Über die Entwicklung eines Grundproblems der Kolloidchemie.* Vff. gibt eine historische Entw. des Problems der *Gültigkeit der Gasgesetze für die verdünnten kolloiden Lösungen.* (VAN BEMMELEN-Festschrift 129—34. [Juni 1910.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz und F. Pfenning, *Über die Dialysierbarkeit der Farbstoffe.* (Vgl. BILTZ u. BEHRE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2973; C. 1905. II. 1296; BILTZ und v. VEGESACK, Ztschr. f. physik. Ch. 73. 481; C. 1910. II. 432). Zur Entscheidung, ob eine Lsg. im Sinne GRAHAMs kolloidal ist oder nicht, erscheint das Ultramikroskop ungeeignet, da sich amikroskopische *Kolloide im Ultramikroskop* häufig nicht von krystalloiden Lsgg. unterscheiden, und auch Täuschungen durch Staub etc. möglich sind. Vff. benutzen deshalb Dialysierverss. zur Best. des Lösungszustandes. Eindeutige, quantitative Angaben über die Dialysierbarkeit (durch Kollodium) lassen sich nur schwierig machen, da die Dicke der Membran, die osmotische Steighöhe, die Temp. u. andere Variable eine große Rolle spielen. Vff. unterscheiden deshalb nur: rasch dialysierende (nichtkolloidale) Farbstoffe, wenn das Außenwasser stets stark gefärbt ist, u. der Farbstoff sich innerhalb einiger Tage fast vollständig durch die Membran hindurch seinem Lösungswasser entziehen ließ; mäßig rasch dialysierende (halbkolloidale), wenn die Innenlsg. stets intensiver gefärbt bleibt als das Dialysat, oder die Dialyse nach 12—24 Stdn. erheblich nachläßt; nichtdialysierende (kolloidale), wenn das Außenwasser auch nach längerer Zeit farblos bleibt. Die Ergebnisse der Verss. sind im Original mit den Angaben anderer Forscher statistisch in Tabellen zusammengestellt. Hiernach ergibt sich deutlich, daß in erster Linie die Größe des einzelnen chemischen Mols (nach der Anzahl der Atome, nicht nach dem Mol.-Gew. berechnet) die Dialysierbarkeit beeinflusst; der Farbstoff dialysiert bei einer Atomanzahl bis zu 45 At. im Mol. rasch, bei größerer Anzahl merklich langsamer, bei ca. 55—70 Atomen im Mol. wenig oder fast nicht, bei mehr als 70 gar nicht. Außerdem machen sich Ein-

flüsse konstitutiver Art geltend. Die Sulfogruppe verstärkt die Dialysierbarkeit; „Alizarinkonstitution“ setzt sie herab. Es besteht somit eine bemerkenswerte Analogie einerseits mit der Diffusibilität in W. gel. Niechtelektrolyte (ÖIOLM, Ztschr. f. physik. Ch. 70. 378; C. 1910. I. 1317) andererseits mit der elektrolytischen Beweglichkeit organischer Ionen (BREDIG). Auffällig ist, daß Eurhodin, Neutralrot (nach TEAGUE und BUXTON) mit 37 At. langsam, Rhodamin mit 55 At. schnell dialysiert (VAN BEMMELEN-Festschrift 108—20. [Juni 1910.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHEFF.

Georg Quincke, *Die Elektrochemie in Heidelberg vor 55 Jahren*. Der Vf. teilt einige Erinnerungen an seine Studienzeit unter BUNSEN mit. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 207. 15/3.) SACKUR.

L. Dede, *Über den Einfluß von Rohrzuckerzusatz auf die Genauigkeit des Kupfervoltameters*. Die Fehler des Kupfervoltameters beruhen auf der Hydrolyse des Cuprosulfats, die gewöhnlich durch H_2SO_4 verhindert wird. Dann darf man aber keine zu kleinen Ströme verwenden, da sonst Auflösung des Cu eintritt. Der Vf. hat gefunden, daß man die Hydrolyse des Cuprosalzes auch durch Zusatz von Rohrzucker in neutraler Lsg. verhindern kann. Durch diesen Kunstgriff kann man das Cu-Voltmeter auch für Ströme von 0,095 Amp./qcm benutzen. Der Vergleich mit einem Silbervoltmeter ergab Übereinstimmung innerhalb von 0,1%. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 238—39. 15/3. [17/1.]) SACKUR.

Franz Halla, *Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte. II*. Die in der ersten Abhandlung (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 411; C. 1908. II. 566) aufgestellten Formeln besitzen nur den Wert von Interpolationsformeln, da man nach den neueren Unterss. die spezifischen Wärmen nicht als Potenzreihen, sondern nach der EINSTEINSchen Gleichung entwickeln darf. Um weiteres Material zur Prüfung des NERNSTschen Wärmetheorems herbeizuschaffen, hat der Vf. die elektromotorischen Kräfte der folgenden beiden Ketten gemessen: Ag/AgBr ges. PbBr₂ ges./Pb u. Ag/AgJ ges. PbJ₂ ges./Pb. Als Kathoden dienten 3,5%ige Bleiamalgame, als Anoden elektrolytische Ag-Ndd., die in schwach angesäuerter Bromid-, bezw. Jodidlg. elektrolytisch bromiert, bezw. jodiert wurden. Während die Potentiale der Bromketten sehr konstant und reproduzierbar waren, waren die bei den Jodidketten erhaltenen Werte um einige Millivolt unsicher. Die Messungen wurden für die Bromide zwischen 0 und +71°, für die Jodidketten zwischen -71° und +62° ausgeführt. Bei den tiefen Tempp. wurden gesättigte, methylalkoh. Lsgg. benutzt. Aus dem Temperaturkoeffizient der Bromidkette wurde die Wärmetönung in guter Übereinstimmung mit dem THOMSENSchen Werte berechnet. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 179—82. 1/3. [13/1.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ. und Wien. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Chr. Winther, *Über die optische Sensibilisierung*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 197; C. 1910. II. 189.) Die *Edersche Lsg.* wurde mit Ferrichlorid, Eosin, Erythrosin, Acridin und Cyanin sensibilisiert. Bei verschiedenen Verhältnissen von $HgCl_2$ und Ammoniumoxalat wurde die ausgeschiedene Kalomelmenge bestimmt und als Funktion der $HgCl_2$ -Konzentration aufgetragen. Die Ausbeutekurven haben alle ein Minimum an der gleichen Stelle. Reines Ferrichlorid in W. ist lichtempfindlich, was sich in der Fällung einer geringen Menge Kalomel bei Vermischung der EDERSchen Fl. mit dem belichteten Ferrisalz zeigt. Um den lichtempfindlichen Bestandteil der Mischungen festzustellen, wurde die Methode der „Primärbelichtung“ angewandt, d. h. einer oder

mehrere Bestandteile derselben vorbelichtet und mit den übrigen nachträglich vermischt, um zu sehen, ob eine Fällung eintrat. Bei Eosin u. Erythrosin zeigte sich so, daß die Lichtempfindlichkeit in den Gemischen von HgCl_2 und Farbstoff steckt. Aus den Farbänderungen wird geschlossen, daß eine Verb. zwischen beiden eintritt. Dieser Komplex ist die eigentliche lichtempfindliche Substanz bei der Lichtempfindlichkeit des durch Eosin oder Erythrosin sensibilisierten HgCl_2 . Bei der EDERSchen Fl. ist dies ein Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplex im Falle des Eosins, während bei Erythrosin sich kein klares Resultat ergibt. Bei Cyanin u. Acridin sind die Mischungen von Farbstoff u. Oxalat lichtempfindlich. Ob dann die dabei vor sich gehende Rk. durch Koppelung einen Umsatz des Mercurioxalats veranlaßt, oder ob ein stark lichtempfindlicher Farbstoff-Quecksilber-Oxalatkomplex gebildet wird, läßt sich nicht entscheiden.

Sensibilisierte photographische Platten wurden mit einer Lsg. von 2 g Eosin pro Liter, wozu verschiedene Mengen Mercuronitratlsg. gesetzt wurden, entwickelt. Dies gelingt nur bei Platten, die mit eben diesem Farbstoff sensibilisiert waren. Das Verhalten von *Mercuronitrat* allein als Entwickler zeigt, daß beim Belichten einer sensibilisierten Platte ein latentes Farbstoffbild entsteht. Das Mercuronitrat ist ein Entwickler, der nach ganz anderen Prinzipien wirkt wie die gewöhnlich benutzten Entwickler; so z. B. bei der Solarisation. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 205—28. März 1911. [Nov. 1910.] Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

Chr. Winther, *Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit*. Der Satz von GROTTIUS ist, wie die von BYK untersuchte spektrale Empfindlichkeitsverteilung der *Fehling'schen Lsg.* zeigt, im allgemeinen nicht umkehrbar. Da nur die Absorption der Weinsäure, nicht die des Cu lichtempfindlich ist, wird geschlossen, daß stets bei Oxydations-Reduktionsprozessen der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil ist und daß die Farbenempfindlichkeit des Gemisches oder des Komplexes durch die Absorption des oxydablen Stoffes bestimmt ist. Beispiele sind die Oxydation durch freien H_2 , die Sensibilisierung der EDERSchen Fl. (siehe vorst. Ref.), die Mischung von Chinin und Chromsäure (LUTHER u. FORBES). Alle oxydablen Stoffe müssen mehr oder weniger lichtempfindlich sein. Das Gesetz von GROTTIUS über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Absorption läßt sich für sie also umkehren. Vf. stellt sich vor, daß die aus dem Reduktionsmittel frei werdenden Elektronen von dem Oxydationsmittel verbraucht werden, wobei es nicht auf das Oxydationspotential, sondern auf die Geschwindigkeit ankommt, mit der das Oxydationsmittel seine Wrkg. zu entfalten vermag. Hiermit hängt zusammen, daß jeder lichtempfindliche Oxydations-Reduktionsvorgang, bei welchem das Oxydationsmittel langsamer als der freie O_2 oxydiert, durch O_2 gehemmt werden muß, sofern keine Koppelung stattfindet. Vf. gibt eine *Einteilung der photochemischen Katalysatoren* in 1. physikalische, 2. Massenwirkungs-, 3. Oxydations- und 4. Reduktionssensibilisatoren. Dazu kommen diejenigen Katalysatoren, die eine Rk. auch im Dunkeln beschleunigen, die *Dunkelsensibilisatoren*. Die hervorragende Rolle der ultravioletten Strahlen bei der photochemischen Empfindlichkeit, besonders bei umkehrbaren Prozessen, geht parallel mit derjenigen beim lichtelektrischen Effekt. Die Empfindlichkeit des Selen und der Kohlensäureassimilation gegen langwelliges Licht wird diskutiert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 229—36. März. Kopenhagen. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

H. Kayser, *Die Geburt der Spektroskopie*. Anlässlich des 100. Geburtstages von BUNSEN schildert der Vf. kurz die Entdeckung der Spektroskopie. BUNSEN

hat offenbar den ersten Anstoß gegeben, und ihm gebührt das größere Verdienst, während KIRCHHOFF die physikalische Vertiefung zu verdanken ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 205—6. 15/3.) SACKUR.

W. S. Andrews, *Triboluminescenz*. Eine künstliche Masse von nachstehend beschriebener Darst. zeigt *Triboluminescenz*: Man mischt 70 Tle. fein pulverisiertes Zinkcarbonat mit 30 Tln. Schwefelblumen, löst eine Spur Mangansulfat in dest. W., fügt so viel von dieser Lsg. zum Pulver, daß eine dicke, cremartige M. entsteht, verreibt diese kräftig im Mörser u. läßt bei gelinder Wärme trocknen. Nach dem Trocknen pulverisiert man wieder fein, packt die M. in einen Porzellan- oder Battersea-Tiegel mit dicht schließendem Deckel gut ein u. erhitzt 20 Minuten auf helle Rotglut. Die so erhaltene, stark gesinterte M. gibt beim Kratzen mit dem Messer kleine Funken von gelblichem Licht, die aber keine oder nur eine geringe erhitzende Wrkg. zu haben scheinen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 478—79. Nov. 1910.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

H. Kayser, *Zur Spektroskopie des Sauerstoffs*. Der Vf. polemisiert scharf gegen STEUBING (Ann. der Physik [4] 33. 553; C. 1910. II. 1356) u. STARKS Hypothesen. Die Deutung der Verss. und die benutzte Terminologie wird bekämpft. (Ann. der Physik [4] 34. 498—504. 9/3. [Januar.] Bonn.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Makowietzki, *Über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure und Ammoniak bei der Glimmbogenentladung, unter Verwendung von Wasser als einer Elektrode*. In Fortführung qualitativer Verss. von RASCH (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 669; C. 1907. II. 1682) wurden die Prodd. untersucht, die in einem einige mm langen Gleichstrombogen entstehen, welcher zwischen einer Wasserelektrode (verd. H_2SO_4) u. einer festen Gegenelektrode in einer Stickstoffatmosphäre brennt. Gleichzeitig wurden die elektrischen Bedingungen studiert, die zur Prüfung des FARADAYSchen Gesetzes bei dieser Entladungsform benutzt wurden. Je nach der Richtung des Stromes und der Temp. der Gegenelektrode wurden folgende drei Fälle getrennt behandelt. 1. W. positiv, Kathode h. (Nernststift); 2. W. negativ, Anode h. (Nernststift); 3. W. negativ, Anode k. (gekültes Pt); der vierte mögliche Fall: W. positiv, k. Kathode ließ sich experimentell nicht durchführen. Auf die Methoden zur Analyse der Reaktionsprodd. und zur Aufnahme der elektrischen Charakteristik kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Versuchsergebnisse sind folgende: Schaltung 1: Es entsteht nur Wasserstoff und geringe Mengen Ammoniak, die in der Schwefelsäure gelöst sind, die erzeugte H_2 -Menge inklusive der im NH_3 enthaltenen beweist die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes. Schaltung 2: In der Fl. bilden sich bedeutende Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure, ferner Wasserstoff u. Ammoniak. Die Bogenspannung ist um etwa 300 Volt höher als bei 1. An der k. Wasserkathode entsteht offenbar ein sehr großer Kathodenfall, der die Energie für die oben genannten Reaktionsprodd. liefert. Ob dies auf rein thermischem Wege vor sich geht oder durch spezifisch elektrische Wrkng., läßt sich nicht entscheiden. Berechnet man die „Sauerstoffäquivalente“ aller Reaktionsprodd., so erhält man wiederum die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes. Die Ausbeute an H_2O_2 steigt mit sinkender Stromstärke, die Ausbeute an HNO_3 und NH_3 durchläuft bei der gleichen Stromstärke von 0,04 Amp., bei der die Bogenspannung ein Minimum durchläuft, ein Maximum. Schaltung 3: Die Ergebnisse entsprechen im großen u. ganzen denen der Schaltung 2. Die Verss. wurden

sowohl im geschlossenen Gefäß, wie in einem N_2 -Strome ausgeführt. Elektrodenmaterial und Druck scheinen auf die H_2O_2 -Ausbeute keinen wesentlichen Einfluß auszuüben.

Hinsichtlich der technischen Verwertung der untersuchten Anordnung zur Darst. von HNO_3 , H_2O_2 oder NH_3 ergibt sich folgendes: Die Ausbeute ist zwar, bezogen auf die verwandte Elektrizitätsmenge, relativ günstig, bezogen auf die Energiemenge wegen der hohen Bogen Spannung jedoch ungünstig. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 217—35. 15/3. [21/1.] Karlsruhe. Inst. f. physik. Chem. und Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Gustave-D. Hinrichs, *Über die Bestimmung des Atomgewichtes des Wasserstoffs. Übersicht und Klassifikation der Arbeiten, die in den letzten 100 Jahren ausgeführt sind.* Die ältesten Atomgewichtstabellen werden rekapituliert. Seit BERZELIUS grundlegender Arbeit ist ein Jahrhundert verflossen. Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen seiner Tabelle von 1819 mit denen der Tabelle von 1910 ist überraschend. BERZELIUS' Weg, die Arbeitsmethoden auszuwählen, ist von den neueren Forschern, zum Nachteil der Resultate, oft verlassen worden.

Nur eine möglichst große Variation der angewandten Mengen erlaubt, die systematischen Fehler zu erkennen. Solche Serienunterss. liegen nur von DUMAS, ERDMANN u. MARCHAND u. NOYES vor. Bei einer vollständigen Synthese hat man drei Wege, den Wert für H abzuleiten: aus dem Verhältnis $H_2O : O$, $H : H_2O$ und $H : O$. Erst diese vollständige Diskussion läßt einen sicheren Schluß auf die Genauigkeit des Resultates zu. Als Schlußwert geht $H = 1,0078$ ($O = 16$) aus den sichersten Arbeiten deutlich hervor.

Der von den verschiedenen Forschern erhaltene Wert für H wird als Funktion der gebildeten Menge H_2O graphisch dargestellt; die Kurve wird eingehend diskutiert, ebenso jede Versuchsreihe.

Ein Atom Wasserstoff besteht aus einem quadratischen Prisma von 128 (= 27) Panatomen, das keine Wertigkeit besitzen kann, über dem aber, der Einwertigkeit entsprechend, ein einziges Panatom schwebt. Ein H-Atom besteht also aus 129 Bausteinen; $\frac{129}{128}$ ist aber gleich 1,00781! NOYES hat also fast genau den theoretischen Wert für das Atomgewicht des Wasserstoffs gefunden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 351—54. 27/11. 377—89. 25/12. 1910.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Ruff und Hans Goerges, *Über das Lithiumimid und einige Bemerkungen zu der Arbeit von Dafert und Miklauz: „Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium“.* Das „Trilithiumammonium“ von DAFERT und MIKLAUZ (S. 459) ist vermutlich ein Gemisch (eventuell feste Lsg. oder Verb.) von 1 Mol. Lithiumamid und 2 Mol. Lithiumhydrür. — Die Rk. zwischen Lithiumnitrid und H verläuft nach der Gleichung: $Li_3N + 2H_2 = LiNH_2 + 2LiH$; das entstandene Lithiumamid zers. sich bei 340—480° in Lithiumimid und Ammoniak, welches sich sofort mit vorhandenem Lithiumhydrür in Lithiumimid und H umsetzt: $2LiNH_2 + 4LiH = 2Li_2NH + 2LiH$. Begründet wird diese Ansicht durch die unten beschriebene B. von Lithiumimid aus $LiNH_2$ zwischen 240 und 450° und die Leichtigkeit, mit der NH_3 bei etwas erhöhter Temp. mit LiH reagiert; zweifellos spielen sich die beiden letzteren Rkk. bei der von DAFERT und MIKLAUZ eingehaltenen Temp. gleichzeitig ab.

Zur Darst. von Lithiumamid löst man 1 g nach RUFF und JOHANNSEN (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 186; C. 1906. I. 1144) dargestelltes, etwas Lithiumcarbid enthaltendes Li in einem Filtrierschießrohr in fl. NH_3 ; nach Filtration von der Oxyd- oder Nitridhaut und sonstigen Verunreinigungen durch Glaswolle scheidet sich das

Amid im Laufe von ca. 2 Wochen mit etwas Carbid verunreinigt aus. Ausbeute 75–80% der Theorie. LiNH_2 ist ein weißes Krystallpulver, bestehend aus glänzenden, regulären, mit Oktaeder und Tetrakishehexaeder kombinierten Hexaedern. D.¹⁷⁵ 1,178, F. im geschlossenen Rohr 373–375° (korr.) ohne sichtbare Zers., läßt sich bei höheren Ammoniakdrucken unz. sublimieren. Die sichtbare Zers. beginnt beim Erhitzen im Silbertiegel im Vakuum bei ca. 240°, doch ist bei dieser Temp. der Zersetzungsdruck noch sehr niedrig. — Zur Überführung in *Lithiumimid*, Li_2NH , erhitzt man auf 360° bis zum Aufhören der Ammoniakentw., schließlich auf 450°. Ausbeute quantitativ. Li_2NH ist weiß, D.¹⁹ 1,303; schm. in geschlossenen Rohr bei 600° noch nicht, wird aber gelb, beim Erkalten wieder weiß. Bei noch höherer Temp. spaltet sich die blaue Lithiumammoniakverb. ab, und es hinterbleibt ein weißes Pulver (Nitrid?). *Lithiumimid* ist unl. in Bzl. Toluol, Essigester, Ä., gibt mit A. und Amylalkohol unter Entw. von NH_3 Alkoholate, zers. Chlf., reagiert mit Pyridin, Anilin und Chinolin unter lebhafter Ammoniakentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 502–6. 25/2. [13/2.] Danzig. Anorgan. u. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

F. W. Dafert und R. Miklauz, *Entgegnung*. Gegen die Annahme von RUFF und GOERGES (vgl. vorstehendes Ref.), daß *Trilithiumammonium* und *Trilithiumamid* Gemische seien, sprechen folgende Gründe: *Lithiumimid* zers. sich im Sonnenlicht nach $2\text{Li}_2\text{NH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{LiNH}_2$ unter intensiver Rotfärbung, die zum Nachweis des Imids in Mischungen dienen kann. *Trilithiumamid* ist nicht lichtempfindlich, kann also kein Gemenge $\text{Li}_2\text{NH} + \text{LiH}$ sein; erst nach dem Erhitzen auf 600 bis 800° zeigt es schwache Imidreaktion. Die von RUFF und GOERGES vorgezogene Deutung erlaubt keine ungezwungene Erklärung der Rückbildung von Li_2NH_4 aus Li_3NH_3 . *Trilithiumamid* ist wie LiNH_2 und LiH weiß, so daß die Farbe keine Schlüsse erlaubt; das citronengelbe *Tricalciumamid* kann jedoch unmöglich ein Gemisch des weißen *Calciumimids* mit dem farblosen *Calciumhydrid* sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 809–10. 25/3. [8/3.] Wien. Landw.-chem. Versuchsanstalt. Lab. des Direktors.) HÖHN.

R. Rieke und K. Endell, *Über Lithiumsilicate II.* (Forts. v. S. 7; vgl. auch VAN KLOOSTER, S. 396.) Die Untersuchung erstreckte sich auf die SiO_2 reicheren Schmelzen vom Metasilicat bis 85% SiO_2 , wo die mit dem SiO_2 -Gehalt zunehmende Viscosität der Schmelzen und die damit zusammenhängende starke Unterkühlung die weitere thermische Unters. hindert. Da bei Anwendung von fein gemaltem Sand, resp. Quarz sehr lange erhitzt werden muß, bis klare Schmelzen erhalten werden, verwendeten die Vff. amorphe SiO_2 , hergestellt aus Natriumwasserglaslg. durch Füllen mit HCl. Durch die thermische Analyse konnte keine weitere Verb., sondern nur ein Eutektikum bei 80% u. 955° gefunden werden; die mkr. Unters. zeigte dagegen zwischen 79–81% ein neues Strukturelement, in welchem die Vff. ein *Lithiumdisilicat*, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, vermuten. Die Schmelzen von 75–85% SiO_2 können (im Gegensatz zu dem Metasilicat) leicht als Gläser (stark lichtbrechend, beim Erhitzen ca. 100° unterhalb des F. entglasend) erhalten werden. Die chemische Widerstandsfähigkeit der Gläser u. der krystallisierten Prodd. nimmt mit steigendem SiO_2 -Gehalt zu. (Sprechsaal 44. 97–99. 16/2. Charlottenburg. Chem.-techn. Versuchsanstalt d. Kgl. Porzellan-Manufaktur.) GROSCHUFF.

Arden R. Johnson, *Die elektrolytische Darstellung von Calcium*. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung von Verss., die im Jahre 1905–1906 im elektrochemischen Laboratorium der Universität Wisconsin mit verschiedenen Typen von App. ausgeführt worden sind; die Arbeit war ursprünglich als Dissertation gedruckt, sonst

aber bisher nicht veröffentlicht worden. In kurzem Auszuge läßt sich der Inhalt der Arbeit nicht wiedergeben, es muß deshalb, besonders auch wegen der vom Vf. benutzten App., sowie wegen Erörterung der Gesichtspunkte, die bei ihrer Konstruktion maßgebend waren, auf das Original verwiesen werden. Die Abhandlung enthält auch eine Diskussion der chemischen Vorgänge, die sich im Bade abspielen; Vf. vertritt die Meinung, daß sich das Metall im geschmolzenen Chlorid bei hoher Temp. aufzulösen vermag und daß sich kein Subchlorid bildet, wie bisweilen angenommen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 466—74. Novbr. 1910.)

HELLE.

Gg. Erlwein, C. Warth und R. Beutner, *Über die Zersetzung von Calciumcarbid in der Hitze*. Die Vff. haben beobachtet, daß technisches Calciumcarbid für sich allein sowie in Ggw. von Zuschlägen eine Zers. erleidet, wenn man es längere Zeit auf 500—1500° erhitzt. Die Verss. wurden derart vorgenommen, daß eine bestimmte Menge technischen CaC_2 von bekanntem Carbidgehalt in einem geschlossenen oder mit H_2 durchspülten Eisenrohr mehrere Stunden auf die gewünschte Temp. erhitzt und nach Beendigung des Vers. die zurückbleibende Carbidmenge nach BAMBERGER bestimmt wurde. Bei einem Vers. ergab sich z. B. nach 3-stdg. Erhitzen auf 1250° eine Abnahme des Carbidgehaltes von 77,6 auf 29%. Die Zers. wird am stärksten durch CaF_2 , weniger durch NaCl und CaCl_2 beschleunigt. Bei der Zers. entsteht C, aber kein metallisches Ca, also wahrscheinlich ein *Subcarbid*. Da das Zersetzungsprod. noch Stickstoff unter Cyanamidbildung aufzunehmen vermag, so ist dieses Subcarbid möglicherweise das hypothetische Zwischenprodukt zwischen CaC_2 und Cyanamid. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 177—79. 1/3. [9/1.] Elektrochem. Lab. von SIEMENS & HALSKE, Werner-Werk. Berlin-Nonnendamm.)

SACKUR.

Rudolf Ruer und Nikolaus Iljin, *Zur Kenntnis des stabilen Systems Eisen-Kohlenstoff*. I. Die Kurve der Löslichkeit des elementaren Kohlenstoffs im festen Eisen. Vff. stellten aus schwedischem Roheisen und Zuckerkohle ein graues Roheisen mit ca. 4% C her, erhitzten in Quarzglas eingeschmolzene Proben davon etwa 6 Stdn. auf bestimmte Temperatur (zwischen 1200 und 800°), schreckten in k. W. ab und bestimmten analytisch den Gehalt des Eisens an gebundenem (gel.) Kohlenstoff. Die Resultate sind in dem Zustandsdiagramm der Fe-C-Legierungen (Fig. 43) durch Kreuze gekennzeichnet und zu der Kurve $E'S'$ vereinigt. Die Kurve AE ist nach der Unters. von GUTOWSKI (Metallurgie 6. 731; C. 1910. I. 507), OS nach der von GOERENS und MEYER (Metallurgie 7. 307; C. 1910. II. 421) gezeichnet. B ist das Zementit, B' das Graphiteutektikum. Das Diagramm ist auch mit den Angaben von CHARPY (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 948; 145. 1173. 1277; C. 1906. I. 222; 1908. I. 493 u. 683), sowie BENEDICKS (Metal-

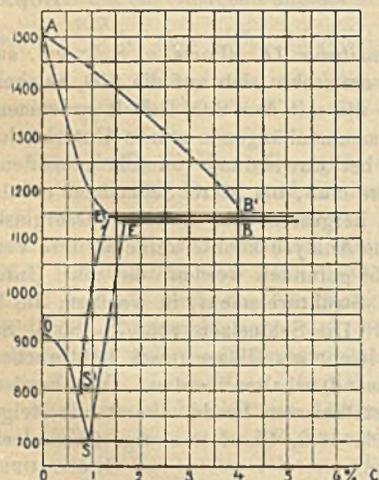


Fig. 43.

lurgie 5. 41; C. 1908. I. 2065) in Übereinstimmung.

II. Die Ausscheidung von *Temperkohle*. Vff. erhitzten in Quarzglas eingeschmolzenes, graues Roheisen zunächst längere Zeit auf 1100°, darauf mehrere

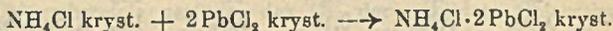
Stunden auf bestimmte Temp. oberhalb 400°, schreckten ab und bestimmten den gebundenen Kohlenstoff. Der Kohlenstoff im Roheisen zeigt oberhalb 800° größere Neigung zur B. von Graphitkeimen als unterhalb und unterhalb 800° eine größere Wachstumsgeschwindigkeit als oberhalb. (Metallurgie 8. 97—101. 22/2. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Paul Lebeau, *Über das Uranylнитrat und die Natur seiner ätherischen Lösung.* Behandelt man das Uranylнитrat + 6 Mol. Krystallwasser mit alkoholfreiem, trockenem Ä., so erfolgt Lsg. unter geringer Wärmeentw. Das Salz löst sich also nicht allein in Ä., sondern verbindet sich auch mit diesem Lösungsmittel. Die äth. Schicht enthält bei 7° 59%, die wss. 62,5% Uranylнитrat, berechnet als Hydrat + 6 Mol. W. Trocknet man diese äth. Lsg. mit entwässertem Calciumnitrat und kühlt sie mit einem Kältegemisch aus fester CO₂ und Aceton ab, so krystallisiert eine *Verb. des Uranylнитrats mit Äther* in schönen Krystallen aus. Es existieren mindestens 2 derartige Verbb., von denen die eine bei -70° krystallisiert, die andere sich bei -10° aus der durch Schmelzen der ersteren Krystalle entstandenen Fl. in ziemlich voluminösen Krystallen abscheidet. Diese äth. Verbb. verlieren bei gewöhnlicher Temp. in einem trockenen Luftstrom den gesamten Ä. und hinterlassen dabei ein Uranylнитrat mit 2 Mol. Krystallwasser, welches sich in rauchender HNO₃ löst und aus der Lsg. in hellgelben Krystallen von gleicher Zus. krystallisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 439—41. [20/2.*]) DÜSTERBEHN.

J. N. Brønsted, *Die Affinität bei der Bildung von Ammoniumbleichlorid.* Die möglichen krystallinischen Umwandlungen und Rkk. werden klassifiziert und die Rk.: $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ untersucht. Es ist eines der nicht zahlreichen Ammoniumchloriddoppelsalze, das mit W. als Lösungsmittel bestehen bleibt.

Die Löslichkeit von Bleichlorid in Ammoniumchloridlösungen bei 20° und das Gleichgewichtsdiagramm wird bestimmt. Bei 20° ist eine 0,52-n. NH₄Cl-Lsg. mit PbCl₂ und dem Doppelsalz NH₄Cl·2PbCl₂ im Gleichgewicht (Konzentration des PbCl₂ 0,0127 äquivalentnormal). Die Löslichkeit des PbCl₂ sinkt mit steigendem NH₄Cl-Gehalt, bis dieser 2-n. wird (Einfluß der Cl⁻-Ionen), dann steigt er wegen der überwiegenden B. des Komplexsalzes. Das Salz NH₄Cl·2PbCl₂ ist das einzige, das sich unter gewöhnlichen Bedingungen bildet. Das Gleichgewicht wird auch bei dem Kp. der Lsg. bestimmt: In 1000 g Lsg. sind 1,277 Äquivalente NH₄Cl u. 0,160 Äquivalente PbCl₂ enthalten oder in 1000 g W. 1,404 Äquivalente NH₄Cl und 0,176 Äquivalente PbCl₂. Unter Berücksichtigung der Dissoziation dürften beim Kp. 1,26 Grammäquivalente als freies NH₄Cl vorhanden sein.

Elektromotorische Bestimmung der Affinität mit Hilfe von Bleielektroden. Setzt man das Doppелеlement Pb/PbCl₂ kryst./Cl—Cl / $\frac{\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl}_2 \text{ kryst.}}{\text{NH}_4\text{Cl kryst.}}$ / Pb zusammen, so bestimmt man die Affinität des Prozesses:



In praxi mißt man die Elemente: Bleiamalgam, Bleichlorid, verd. Ammoniumchloridlsg., Kalomel, Quecksilber und ein Element, das statt PbCl₂ das Doppelsalz und statt der verd. NH₄Cl-Lsg. eine gesättigte enthält. Als Differenz der EMKK. findet man $\pi = 0,0302 + 0,000\ 082 (t - 18)$. Nimmt man, um Potentialsprünge zwischen Lsgg. zu vermeiden, eine 1-n. NaCl-Lsg. als Elektrolyten, so ändert sich das Resultat wenig: $\pi = 0,0304 + 0,000\ 082 (t - 18)$ Volt.

Elektromotorische Bestimmung der Affinität mit Hilfe von Ammoniumelektroden. Leitet man Wasserstoff mit einem geringen NH₃-Gehalt über platinirtes Pt, so

erhält man eine *Ammoniumelektrode*. Theoretisch muß man das Doppелеlement: $\text{NH}_4/\text{NH}_4\text{Cl kryst.}/\text{Cl}-\text{Cl}/\text{Doppelsalz kryst.}/\text{PbCl}_2 \text{ kryst.}/\text{NH}_4$ messen, um die Affinität der untersuchten Doppelsalzbildung zu erhalten. Der Vf. setzt ein Element von H-Form zusammen mit sehr verschiedenen langen Schenkeln: in dem langen Schenkel befindet sich eine gewöhnliche Kalomelektrode mit einer hohen Schicht reinen Sandes darüber, der kurze enthält das Platinblech + wenig NH_4Cl -Lsg. von verschiedener Konzentration; das Gasgemisch $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ wird von unten an die Elektrode und in die 1,5 cm Lsg. geleitet. Für die bei 20° mit dem Doppelsalz $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PtCl}_2$ im Gleichgewicht stehende NH_4Cl -Lsg. ergibt sich π zu 0,122 Volt, woraus sich für ein Äquivalent Blei ein Viertel jener Zahl, also $\pi_{18} = 0,0305$ Volt ergibt, wie auch mit Pb-Elektroden gefunden war. Die *Ammoniumelektrode* ist also *praktisch brauchbar*.

Tensimetrische Bestimmung der Affinität durch Messung des Wasserpotentials in Ammoniumchloridlösungen. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 64. 642; C. 1909. I. 56.) Die für das vorliegende Problem in Frage kommenden Formeln werden rekapituliert. Der Dissoziationsgrad der Doppelmolekeln des Wasserdampfes über reinem W. u. über der gesättigten Lsg. des Doppelsalzes geht in die Formel ein; die Werte werden nach BOSE (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 269; C. 1908. II. 11) berechnet. Die Kpp. von NH_4Cl -Lsgg., aus denen die Dampfdrucke entnommen werden können, sind öfters bestimmt. Die Einzelheiten der Berechnung entziehen sich jeder kurzen Wiedergabe. Die Bildungsaffinität für ein Grammolekül Doppelsalz bei 100° folgt aus den tensimetrischen u. thermometrischen Daten zu 3195 cal., während die elektrischen Messungen den für 18° geltenden Wert zu $2804 + 7,6(1-18^\circ)$ cal. ergeben. Daß beide Werte nicht ganz übereinstimmen, kann an dem Gang der spezifischen Wärmen von Doppelsalz und Komponenten liegen, der unbekannt ist. (Overs. o. d. Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1910. Nr. 6. 451—79. [Okt. 1910.] Kopenhagen. Phys.-chem. Lab. Polytechn. Sep.) W. A. ROTII-Greifswald.

Reginald Arthur Joyner, *Amalgame, welche Silber und Zinn enthalten.* In Übereinstimmung mit PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 200; C. 1907. I. 1311) wurde gefunden, daß in *Silber-Zinn-Legierungen* nur die Verb. Ag_3Sn existiert; diese ist auch, in fein verteiltem Zustande, Träger der Erscheinung des Alterns, dessen einziger Effekt in einer Verzögerung des Beginns der Amalgamierung besteht. Die Analyse der fl. Phase des *Zinnamalgame* (VAN HETEREN, Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 129; C. 1905. I. 72) ergab folgenden Sn-Gehalt in Atomprozenten:

14°	$25,4^\circ$	$63,2^\circ$	90°	163°
1,05	1,24	4,04	18,0	66,7.

Das fl. *Silberamalgame* enthält im Gleichgewicht mit Ag_3Hg_4 (REINDERS, Ztschr. f. physik. Ch. 54. 609; C. 1906. I. 997) bei:

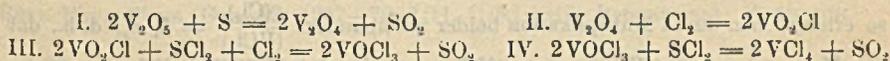
14°	25°	30°	63°	90°	163°
0,07	0,082	0,086	0,19	0,34	1,13 Atomprocente Ag.

Da die Zus. der fl. Phase des ternären Systems bis 63° unabhängig von den relativen Metallmengen in der festen Phase ist, so folgt hieraus nach der Phasenregel, daß in dem Intervall zwischen F. des Hg und 63° keine ternäre Verb. von Hg, Ag und Sn existiert. Die beiden festen Phasen werden von Ag_3Hg_4 und der festen Lsg. von Hg in Sn gebildet; das fl. Amalgam enthält bei $25,40^\circ$ 0,751% Sn und 0,045% Ag, bei $63,05^\circ$ 2,5% Sn und 0,18% Ag. Bei 70° liegt aber ein Umwandlungspunkt, bei dem eine ternäre Verb., wahrscheinlich $(\text{Ag}_3\text{Sn})_2\text{Hg}$, entsteht. Das Erhärten einer mit Hg angeriebenen Ag-Sn-Legierung beruht bei mittlerer

Temp. allein auf der Umwandlung von Ag_3Sn in Ag_5Hg_4 unter Freimachung des Sn. (Journ. Chem. Soc. London 99. 195—208. Februar. Bristol. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

A. Lottermoser, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrosole der gewöhnlichen und der Metaformen einiger Oxyde*. Während man bei Zusatz von HCl zu einer Lsg. von wolframsaurem Na in genau äquivalenter Menge eine vollkommen klare Fl. erhält, bekommt man bei Zusatz eines HCl-Überschusses einen weißen, gallertartigen Nd. von *Wolframsäuregel*, der sich um so langsamer bildet und um so voluminöser ist, je verdünntere Lsgg. angewendet werden. Beim Dekantieren mit W. setzt er sich zunächst ab, verteilt sich dann (bei größeren Mengen W.) immer mehr unter B. eines gelben trüben Sols, welches das Kolloid nur sehr langsam in dichten Blättchen von seidenartigem Glanz absetzt. Ähnliche Strukturänderungen (vgl. auch Vf., Ztschr. f. physik. Ch. 60. 462; C. 1908. I. 89; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3976; C. 1909. I. 3) beobachtet man auch bei dem *Eisenoxydgel* (aus FeCl_3 -Lsg. durch NH_3 gefällt) bei langer Aufbewahrung unter W. Nach Ansicht des Vfs. ist das Kolloid zuerst wabenförmig, und das Sol, aus dem es entstanden ist, zeigt das Verhalten eines Emulsionskolloids, in welchem das Kolloid das ganz oder teilweise in sich zusammenhängende Dispersionsmittel bildet, während die Sole der Metaoxyde den Suspensionskolloiden zuzurechnen sind, in denen das Kolloid die disperse Phase bildet. (VAN BEMMELEN-Festschrift 152—57. [Juli 1910. Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem.] GROSCHUFF.

Otto Ruff und Herbert Lickfett, *Beitrag zur Kenntnis der Vanadinchloride*. Vff. haben in vorliegender Arbeit Vorschriften zur Darst. von VOCl_3 , VCl_4 , VCl_3 , VOCl und VCl_2 ausgearbeitet. — I. *Darstellung von Vanadinoxytrichlorid* VOCl_3 . Dasselbe läßt sich quantitativ und sehr rein beim Überleiten von Cl über Vanadinpentoxyd allein bei dunkler Rotglut (600—700°) unter Entw. von Sauerstoff erhalten. Das *Vanadinpentoxyd* wird entweder durch 2-stdg. Rösten von technischem Ammoniumvanadat im Muffelofen bei ständigem Rühren oder nach MATIGNON (Chem.-Ztg. 29. 986; C. 1905. II. 1160) erhalten. Das käufliche Cl wird vor der Verwendung durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und in einer durch CO_2 -A. gekühlten Glasvorlage kondensiert. Bei der Rk. muß man vermeiden, daß die Temp. über 800° steigt, da sonst das V_2O_5 schm. und nur schwer mit Cl reagiert. — Die Darst. von VOCl_3 aus V_2O_5 ist fast ohne jedes Erhitzen dann erreichbar, wenn man ein Gemisch von S u. V_2O_5 der Chlorierung unterwirft. Dabei resultiert ein fl. Gemisch von VOCl_3 , VCl_4 , SCl_2 u. S_2Cl_2 , in dem je nach der Temp. VOCl_3 oder VCl_4 den Hauptbestandteil bildet, die sich durch fraktionierte Dest. nicht befriedigend voneinander trennen lassen. Die einzelnen Phasen dieser Chlorierung sind etwa folgende: Zunächst bildet sich S_2Cl_2 ; die Temperaturerhöhung veranlaßt eine Reduktion durch den im Chlorschwefel gel. S zu V_2O_4 nach Gleichung I.; das Cl bildet mit diesem ein Additionsprod. (vgl. II.), welches beim Erhitzen bis zum Absieden des Chlorschwefels zerfällt; das Cl, der gebildete Chlorschwefel und S reagieren weiter nach III. u. IV., unter B. von VOCl_3 oder bei größeren Schwefelmengen oder stärkerem Erhitzen von VCl_4 . Die letzterwähnten Rkk. führen dabei

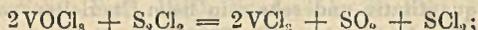


sichtlich über verschiedene noch unbekanntere Zwischenprodd. weg. Am günstigsten für den Verlauf der Rk. zeigte sich das Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{S}$ wie 2 : 1, jedoch kann ein Überschuß an S nicht schaden. Bei der Einw. von S allein auf V_2O_5 erhielten Vff. Oxydgemische, deren Zus. je nach der Temp. und Zeit des Erhitzens zwischen

V_2O_5 und V_2O_3 liegt, und die als Zwischenstufen bei der Reduktion zu V_2O_3 anzusehen sind. — Am einfachsten erhält man $VOCl_3$ durch Erhitzen von VCl_3 im Sauerstoffstrom auf ca. 500–600°; das Destillat siedet bei Verwendung eines MARCKWALDSchen Siedeaufsatzes restlos bei 127° (B = 752).

II. *Darstellung von Vanadintetrachlorid, VCl_4 .* Man erhält dasselbe, wenn man sauerstofffreies Vanadincarbid, das man durch Zusammenschmelzen von Vanadintrioxyd + Kohle im elektrischen Ofen erhalten kann, im Porzellanschiffchen im Glasrohr der Chlorierung unter Ausschluß von Luft unterwirft. Die Rk. tritt unter lebhaftem Erglühen von selbst ein; zum Schluß erwärmt man etwas u. läßt im Cl-Strom erkalten. CCl_4 ließ sich in der Vorlage nicht nachweisen. — Auch VCl_3 geht bei 600° quantitativ in reines VCl_4 über. Dabei muß auf vollkommene Trockenheit, sowie Abwesenheit von O im Cl peinlich geachtet werden, da sonst sofort $VOCl_3$ entsteht. Das VCl_4 ging bei Verwendung eines MARCKWALDSchen Siedeaufsatzes unter teilweiser Zers. bei 157,7° (B. = 768 mm) über. Sein Gemisch mit molekularen Mengen von JCl_3 ergab eine Temperaturerhöhung um ca. 3° und wurde nach 2 Stdn. fest.

III. *Darstellung von Vanadintrichlorid, VCl_3 .* Man erhält dasselbe aus dem am leichtesten zugänglichen $VOCl_3$ oder aus dem VCl_4 oder aus einem Gemisch beider, wie man es in der unter Abschnitt I. beschriebenen Weise erhält, durch Kochen dieser mit S am Rückflußkühler u. Abdestillieren des überflüssigen Schwefels vom gebildeten Trichlorid im Kohlensäurestrom. Die Rk. verläuft dabei nach den Gleichungen: $2VCl_4 + S_2 = 2VCl_3 + S_2Cl_2$ und $2VOCl_3 + S = 2VCl_3 + SO_2$. Dies Verf. führt rascher und bequemer zum Ziel als die bisher bekannten von ROSCOE (LIEBIGS Ann. Suppl. 7. 77) und HALBERSTADT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1619). An Stelle von S kann man auch Schwefelchlorür S_2Cl_2 als Reduktionsmittel verwenden, entsprechend der Gleichung:



doch erfordert diese Reduktion sehr viel längere Zeit. Das erhaltene VCl_3 ist in W. unter lebhafter Wärmeentw. ll. und äußerst hygroskopisch, l. in absol. A. mit grünblauer, in Ä. u. beim Erwärmen auch in viel Eg. mit grüner Farbe, fast unl. in CHf ., Toluol, CCl_4 , ein wenig l. in PCl_3 u. $POCl_3$ mit roter, in Sulfurylchlorid mit grüner Farbe; ein Zusatz von $AlCl_3$ zu dem letzterwähnten Lösungsmittel erhöht erheblich deren Lösefähigkeit, veranlaßt aber gleichzeitig eine Entw. von SO_2 .

IV. *Darstellung von Vanadinoxylchlorid, $VOCl$, und V. Darstellung von Vanadindichlorid, VCl_2 .* Das Vanadintrichlorid zerfällt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut im Stickstoffstrom in VCl_4 , das abdestilliert, und VCl_2 , das zurückbleibt. Die Menge des VCl_4 , die hierbei entsteht, ist für jede Temp. durch den Partialdruck des Cl in der Gasphase bestimmt; denn gleichzeitig mit der erwähnten Rk. findet die zweite statt: $2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2$; es ergibt sich dies aus der Überlegung, daß für die erste Rk. die Beziehung gilt: $\frac{(VCl_4)}{(VCl_3)^2} = k_1$, da der Dampfdruck des VCl_2 in Ggw. der festen Substanz konstant ist, und für die zweite Reaktion: $\frac{(VCl_4)^2 \cdot (Cl_2)}{(VCl_3)^2} = k_2$. Da beide Gleichungen im Gleichgewicht gleichzeitig gelten,

so erlangt man durch Multiplikation beider miteinander: $\frac{(Cl_2)}{(VCl_4)} = k_1 \cdot k_2$, d. h., daß die Menge des beim Erhitzen von VCl_3 entstehenden VCl_4 lediglich durch den Chlorpartialdruck über dem VCl_3 bestimmt ist; es ist dementsprechend leicht, VCl_3 durch Erhitzen in sauerstofffreiem Chlorstrom restlos in das Tetrachlorid überzuführen. — Erhitzt man das VCl_3 statt im N-Strom im CO_2 -Strom auf dunkle Rotglut, so entsteht zunächst nach der Gleichung: $2VCl_3 \rightleftharpoons VCl_4 + VCl_2$ das Di-

chlorid; erhitzt man aber stärker auf Rotglut, so wird nach der Gleichung: $3\text{VCl}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{VOCl} + \text{VCl}_4 + 2\text{CO}$ die CO_2 reduziert, und es entsteht VOCl ; bei noch stärkerem Erhitzen im CO_2 -Strome geht diese Rk. weiter entsprechend der Gleichung: $4\text{VCl}_2 + 3\text{CO}_2 = \text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{VCl}_4 + 3\text{CO}$, indem schließlich reines V_2O_3 hinterbleibt. — Das erhaltene VOCl ist ein lockeres, braunes, krystallines Pulver, swl. in W., ll. in HNO_3 . — Das Vanadindichlorid ist grün, meist in losen Blättern mit Glimmerglanz; es sublimiert äußerst schwer (über 1000°); an der Luft ist es zunächst beständig, im Gegensatz zu ROSCOES Angaben (l. c.), zerfließt dann aber langsam unter Aufnahme von W. u. O zu einer braunen Lsg.; von W. wird es nicht benetzt u. braucht längere Zeit zur Lsg. — Der Zerfall des VCl_3 in VCl_2 und VCl_4 tritt auch, jedoch langsamer ein, wenn man es in dem einen Schenkel eines FARADAYSCHEN Rohres auf ca. 500° im Vakuum erhitzt. — Weitere experimentelle Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 506—21. 25/2. [13/2.] Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Hanriot, *Über braunes Gold*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 633.) Nachzutragen ist folgendes. Die beiden aufeinander folgenden Verkürzungen, welche das braune Au bei seiner B. und beim Erhitzen erfährt, sind auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Die erste Verkürzung ist eine Folge des leeren Raumes, welcher durch das Auflösen des Ag entsteht; sie hängt nicht von der Einwirkungstemp., sondern nur von dem Ag-Gehalt der Legierung ab. Die beim Erhitzen vor sich gehende Verkürzung kann nicht durch den gleichen Mechanismus erklärt werden; das braune Au erleidet zwischen 250 u. 900° , innerhalb welcher Temp. die Verkürzung eintritt, keine merkliche Gewichtsveränderung. Die Erscheinung ist außerdem keine kontinuierliche und erinnert mehr an allotrope Umwandlungen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 139—47. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Porai-Koschitz, *Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution*. Statt der älteren Chromophoren- und Chinontheorie zur Erklärung der Färbung von Verbb. entwickelt Vf. neue Anschauungen, in denen er von Resultaten ausgeht, die durch spektroskopische Unterss. über gefärbte und ungefärbte (latent gefärbte) Verbb. zutage gefördert worden sind. Wie z. B. die selektive Absorption bei desmotropen Körpern, die sich im Gleichgewicht befinden, dadurch erklärt wird, daß Oszillationen — intramolekulare Bewegungen — angenommen werden, so sollen auch bei sichtbar gefärbten Verbb. stets derartige Oszillationen vorkommen, nur werden die Schwingungen in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben. An einer großen Reihe von Beispielen wie Nitroparaffinen, Diacetyl, Diketonen, Fulvenen, Chinonen, Nitrosophenolen, Alizarin, Azinfarbstoffen, Indigo, Azo- und Fuchsinfarbstoffen etc. werden die Anschauungen erläutert, die ähnlich sind der von BAEYER vorgeschlagenen Erklärung der Färbung von Fuchsinfarbstoffen. — Betreffs aller näheren Details muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1237—79. 1/11. [1/5.] 1910. Petersburg.) FRÖHLICH.

Thomas Percy Hilditch, *Der relative Einfluß von Äthylen- und Acetylenbindungen auf das optische Drehungsvermögen* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 700; C. 1908. I. 2043). Zur Ergänzung der früheren Unterss. wurde das Drehungsvermögen der Ester des d-Methylhexylcarbinols und der β -Phenylpropionsäure, Zimtsäure und Phenylpropionsäure, sowie der Mentylester der Bernsteinsäure,

Fumarsäure und Acetylendicarbonsäure bestimmt. Die erhaltenen Resultate, zusammen mit den älteren, zeigen, daß es keine allgemeine Regel für den relativen Einfluß von doppelten und dreifachen Bindungen auf das Drehungsvermögen gibt; denn die durch die Größe der Anomalie, bezogen auf den mittleren Wert der höheren Fettsäurederivate, bestimmte Reihenfolge der Körper weicht oft von der WALDENschen Regel ab. Es scheinen vielmehr neben dem ungesättigten Zustande noch andere Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf das Drehungsvermögen zu haben, der zwar nicht groß genug ist, einen einheitlichen optischen Effekt der Äthylenbindung zu verhindern, der aber die Wrkg. der Acetylenbindung zu stören oder ganz aufzuheben vermag. Hierzu kommt noch, daß bei ein u. derselben Verb. die Reihenfolge variieren kann, je nachdem sie in reinem Zustande oder in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wird. Schließlich darf nicht übersehen werden, daß die relativ gut definierten Anomalien der Zimtsäure- und Phenylpropionsäurederivate unter dem Einfluß konjugierter, ungesättigter Gruppen (vgl. die folgenden Ref.) zustande kommen.

Experimentelles. Die Ester des *d*-Methylhexylcarbinols, Kp_{20} 86—87°, D_{20}^{20} 0,8216, $[\alpha]_D = +9,57^\circ$, $= +8,76^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), wurden durch 2 bis 3-stünd. Erhitzen des A. mit den entsprechenden Säurechloriden auf 100° dargestellt. — *n*-Buttersäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{13}H_{24}O_2$, Kp_{20} 112°, D_{20}^{20} 0,8633, $n_D^{20} = 1,41957$, $[\alpha]_D = +8,20^\circ$, $= +4,00^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +1,04^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.). — *n*-Pentylsäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{13}H_{26}O_2$, Kp_{20} 116—117°, D_{20}^{20} 0,8580, $n_D^{20} = 1,42287$, $[\alpha]_D = +8,58^\circ$, $= +3,72^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +0,96^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.). — *n*-Hexylsäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{14}H_{28}O_2$, Kp_{20} 120—123°, D_{20}^{20} 0,8562, $n_D^{20} = 1,42547$, $[\alpha]_D = +8,43^\circ$, $= +3,52^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +0,92^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.). — β -Phenylpropionsäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{17}H_{26}O_2$, Kp_{20} 196—197°, D_{20}^{20} 0,9426, $n_D^{20} = 1,47762$, $[\alpha]_D^{22} = +11,92^\circ$, $= +11,52^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +6^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.). — Zimtsäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{17}H_{24}O_2$, Kp_{25} 200°, D_{20}^{20} 0,9645, $n_D^{20} = 1,51451$, $[\alpha]_D^{22} = +35,32^\circ$, $= +30,40^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +33,04^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.). — Phenylpropionsäure-*d*-methylhexylcarbinylester, $C_{17}H_{26}O_2$, Kp_{25} 200—202°, D_{20}^{20} 0,9876, $n_D^{20} = 1,51014$, $[\alpha]_D^{22} = +35,08^\circ$, $= +30,88^\circ$ ($p = 2,5$ in Chlf.), $= +35,12^\circ$ ($p = 2,5$ in Bzl.).

Die Mentylester der Bernsteinsäurereihe wurden durch 10-stünd. Erhitzen von 5 g S. mit 8 g Menthol auf 120—130° dargestellt. — Saurer Bernsteinsäurementhylester, $[\alpha]_D^{22} = -66,0^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -65,50^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). — Bernsteinsäuredimenthylester, $[\alpha]_D^{22} = -82,4^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -81,4^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). — Saurer Fumarsäurementhylester, $C_{14}H_{22}O_4$, zähes Öl, zers. sich bei 200°, $[\alpha]_D^{22} = -71,25^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -69,25^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). — Fumarsäuredimenthylester, $C_{24}H_{40}O_4$, farblose Prismen aus PAe., F. 55°, $[\alpha]_D^{22} = -100,6^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -99,4^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). — Saurer Acetylendicarbonsäurementhylester, $C_{14}H_{20}O_4$, Nadeln, F. 79°, $[\alpha]_D^{22} = -67,75^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -68,75^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). — Acetylendicarbonsäuredimenthylester, $C_{24}H_{38}O_4$, farbloses Öl, nicht unzers. destillierbar, $[\alpha]_D^{22} = -84,2^\circ$ ($p = 2$ in Chlf.), $= -85,6^\circ$ ($p = 2$ in Aceton). (Journ. Chem. Soc. London 99. 218—23. Februar. London. Univ. College. Genf. Univ. Lab. für theor. Chemie.)

FRANZ.

Thomas Percy Hilditch, *Der Einfluß konjugierter ungesättigter Gruppen auf die optische Aktivität*. Teil VI. *Der Einfluß der Carbonylgruppe auf die optische Aktivität*. (Teil V.: Journ. Chem. Soc. London 97. 1091; C. 1910. II. 1046.) Aus den Drehungswerten von Mentylestern und Brucinsalzen von Ketoncarbonsäuren ergibt sich, daß der Einfluß des Systems Carbonyl-Carboxyl derselben Regel wie andere konjugierte ungesättigte Systeme (vgl. vorst. Ref.) folgt, indem die bei be-

nachbarter Stellung vorhandene deutliche Anomalie des Drehungsvermögens beim Auseinanderrücken der beiden Gruppen schnell verschwindet. Der quantitative polarimetrische Effekt des Carbonyls ist nur wenig kleiner, als der der Äthylenbindung; das System $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ist in seiner optischen Wrkg. dem Benzoyl vergleichbar, das doch eine erhebliche Restaffinität besitzt.

Teil VII. *Der relative Einfluß von aromatischen und hydroaromatischen Kernen auf die optische Aktivität.* Die polarimetrische Unters. der Salze der Camphersäure, Campher- π -sulfosäure und Weinsäure mit Anilin, Pyridin, Piperidin, sowie Chinolin, α - und β -Naphthylamin u. ihren Tetrahydroderivaten ergibt eine ausgeprägte Anomalie für die aromatischen Salze gegenüber der sehr geringen Wrkg. der hydrierten Kerne. Der maßgebende Faktor liegt also in dem ungesättigten Zustande, der Ring als solcher hat keinen Einfluß, wenigstens solange das asymm. Atom nicht im Ring steht (RUPE, LIEBIGS Ann. 327. 157; C. 1903. I. 1393).

Teil VIII. *Der Einfluß zweier konjugierten ungesättigten Gruppen auf die optische Aktivität im Vergleich mit dem einer ungesättigten Gruppe in verschiedenen Entfernungen vom optisch-aktiven Komplex.* In der Erklärung des Einflusses ungesättigter Gruppen auf das Drehungsvermögen legen TSCHUGAJEFF, wie auch RUPE den Nachdruck auf die Entfernung der ungesättigten Gruppe vom asymm. Komplex, während Vf. die Bedeutung der Konjugation ungesättigter Gruppen hervorhebt. Bei dem bisher untersuchten Material liegt nun aber die Sache meistens so, daß beim Abrücken einer ungesättigten Gruppe vom asymm. Komplex zugleich die Konjugation dieser Gruppe mit dem Carboxyl aufgehoben wurden. Betrachtet man dagegen Anilin- und Benzylaminsalze aktiver SS., bei denen also neben dem Carboxyl der gesättigte N^v steht, so ergibt sich für die Einschaltung des CH₂ keineswegs eine sehr erhebliche Abnahme der Drehung. Umgekehrt führt aber die Herstellung von Konjugationen ungesättigter Gruppen unter sonst gleichen Bedingungen zu großen Anomalien, was man durch Vergleich von Benzyl- und Benzoylderivaten, von Benzoyl- und Benzolsulfoderivaten erkennen kann. Wenn also Entfernung und Konjugation ungesättigter Gruppen in Betracht kommen, so ist letztere sicher von viel größerer Bedeutung; es ist aber richtig, daß dieser Einfluß bei einem Abrücken des konjugierten Systems vom asymm. Komplex sehr schnell abnimmt.

Experimentelles. *Brenztraubensäurementhylester*, $[\alpha]_D^{20} = -82,00^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.). — *Acetessigsäurementhylester*, $[\alpha]_D^{20} = -68,36^\circ \rightarrow -67,04^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.). — *Lävulinsäurementhylester*, $[\alpha]_D^{20} = -67,60^\circ$ (c = 2,5 in Chlf.).

Die Drehungswerte der folgenden Brucinsalze gelten für c = 5 in Chlf. Brucinsalz der: *Glyoxylsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, cremefarbiges Krystallpulver aus A. + Ä., schäumt bei 160° und zers. sich bei ca. 200° , $[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$. — *Brenztraubensäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, cremefarbige Krystalle, F. 85° , verliert bei $105\text{--}110^\circ$ W., ll. in W., $[\alpha]_D^{20} = -17,68^\circ$. — *Acetessigsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystallpulver aus A. + Ä., schm. teilweise bei $147\text{--}150^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -11,02^\circ$. — *Lävulinsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystalle, F. 58° , schäumt bei $112\text{--}114^\circ$ heftig auf, $[\alpha]_D^{20} = -34,40^\circ$. — *Mesovalsäure*, $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$, Krystallpulver, bis 250° beständig, $[\alpha]_D^{20} = -20,46^\circ$. — *Oxalessigsäure*, $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$, weiße Warzen aus Essigester, F. $163\text{--}166^\circ$ unter Aufschäumen, $[\alpha]_D^{20} = -39,40^\circ$. — *Acetondicarbonsäure*, $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, kubische Krystalle aus Bzl., F. $179\text{--}180^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -45,84^\circ$. — *Phenylglyoxylsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, farblose Krystalle aus A. + Ä., zers. sich bei 230° , ohne zu schm., $[\alpha]_D^{20} = -6,00^\circ$. — *Phenylbrenztraubensäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, cremefarbig, F. $182\text{--}183^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +3,66^\circ$. — *Benzoylessigsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln, F. 196° (Zers.), ll. in W., $[\alpha]_D^{20} = -32,26^\circ$. — *Benzylbrenztraubensäure*,

$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{10}H_{10}O_3 + 5H_2O$, farbloses Krystallpulver, F. 100—103°, $[\alpha]_D^{20} = -9,59^\circ$ ($c = 4,32^\circ$). — β -Benzoylpropionsäure, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{10}H_{10}O_3 + 3H_2O$, cremefarbiges Krystallpulver, F. 101—103°, zerfließlich, $[\alpha]_D^{20} = -32,18^\circ$. — Benzoylbrenztraubensäure, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{10}H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, farblose Tafeln, verliert bei 100° W., F. 174° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +10,26^\circ$. — Benzoesäure, $[\alpha]_D^{20} = -25,40^\circ$.

Die Drehungswerte der folgenden Salze der Camphersäure, $[\alpha]_D^{20} = +48,02^\circ$, gelten für $c = 5$ in A. Camphersaures *n*-Butylamin, $(C_4H_{11}N)_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4$, weiße Nadeln, F. 150—152°, $[\alpha]_D^{20} = +10,96^\circ$. — Anilin, $(C_6H_7N)_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, amorphes Pulver, erweicht bei 255—260°, $[\alpha]_D^{20} = +32,50^\circ$. — Pyridin, $[\alpha]_D^{20} = +25,90^\circ$. — Piperidin, $[\alpha]_D^{20} = +14,24^\circ$. — Chinolin, $(C_9H_7N)_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4 + 2H_2O$, zerfließliche Krystalle, F. 75—80°, $[\alpha]_D^{20} = +19,16^\circ$. — Tetrahydrochinolin, $[\alpha]_D^{20} = +17,56^\circ$. — α -Naphthylamin, $(C_{10}H_9N)_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, F. 183°, $[\alpha]_D^{20} = +18,12^\circ$. — *ar*-Tetrahydro- α -naphthylamin, $[\alpha]_D^{20} = +16,92^\circ$. — β -Naphthylamin, $[\alpha]_D^{20} = +18,64^\circ$. — *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamin, $[\alpha]_D^{20} = +14,38^\circ$. — Benzylamin, $(C_7H_9N)_2 \cdot C_{10}H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$, farblose Krystalle, F. 188—189°, $[\alpha]_D^{20} = +16,92^\circ$.

Die $[\alpha]_D^{20}$ der Salze der Campher- π -sulfosäure gelten für $c = 5$ in Chlf. Campher- π -sulfosäure, $[\alpha]_D^{20} = +24,82^\circ$. — Campher- π -sulfosaures: *n*-Butylamin, $C_4H_{11}N \cdot C_{10}H_{10}O_4S + H_2O$, wachsartige Krystalle, F. 125°, $[\alpha]_D^{20} = +20,36^\circ$. — Anilin, $[\alpha]_D^{20} = +23,28^\circ$. — Pyridin, $[\alpha]_D^{20} = +31,42^\circ$. — Piperidin, $[\alpha]_D^{20} = +22,94^\circ$. — Chinolin, $[\alpha]_D^{20} = +27,90^\circ$. — Tetrahydrochinolin, $[\alpha]_D^{20} = +25,98^\circ$. — α -Naphthylamin, $C_{10}H_9N \cdot C_{10}H_{10}O_4S$, farblose Schuppen, F. 194—196°, $[\alpha]_D^{20} = +21,38^\circ$. — *ar*-Tetrahydro- α -naphthylamin, $C_{10}H_{13}N \cdot C_{10}H_{10}O_4S + 4\frac{1}{2}H_2O$, farblose Krystalle, F. ca. 128—132°, $[\alpha]_D^{20} = +19,92^\circ$. — β -Naphthylamin, $C_{10}H_9N \cdot C_{10}H_{10}O_4S$, cremefarbiges Krystallpulver, F. ca. 118—121°, $[\alpha]_D^{20} = +21,54^\circ$. — *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamin, $[\alpha]_D^{20} = +17,36^\circ$. — Benzylamin, rötliche Schuppen, wird bei 230°, ohne zu schm., dunkel, $[\alpha]_D^{20} = +22,00^\circ$.

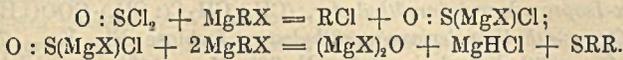
Die $[\alpha]_D^{20}$ der Salze der Weinsäure gelten für $c = 5$ in W. Weinsaures: *n*-Butylamin, $(C_4H_{11}N)_2 \cdot C_4H_6O_6$, cremefarbige Prismen, F. 70—75°, zerfließlich, $[\alpha]_D^{20} = +17,86^\circ$. — Anilin, $(C_6H_7N)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3H_2O$, Krystallpulver, F. 184 bis 185° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +16,58^\circ$. — Pyridin, $(C_5H_5N)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, farblose Schuppen, F. 158°, $[\alpha]_D^{20} = +19,30^\circ$. — Piperidin, $[\alpha]_D^{20} = +17,12^\circ$. — Chinolin, $(C_9H_7N)_2 \cdot C_4H_6O_6$, rotes Krystallpulver, F. 131°, $[\alpha]_D^{20} = +13,22^\circ$. — Tetrahydrochinolin, $(C_9H_{11}N)_2 \cdot C_4H_6O_6$, cremefarbige Schuppen, F. 118—120° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +13,42^\circ$. — Benzylamin, $(C_7H_9N)_2 \cdot C_4H_6O_6$, farblose Nadeln, F. 112°, $[\alpha]_D^{20} = +18,28^\circ$.

Die folgenden $[\alpha]_D^{20}$ gelten für $c = 5$ in Chloroform. Benzoesäurementhylester, $[\alpha]_D^{20} = -85,60^\circ$. — Benzolsulfosäurementhylester, $[\alpha]_D^{20} = -72,68^\circ$. — *p*-Toluylsäurementhylester, $[\alpha]_D^{20} = -95,22^\circ$. — *p*-Toluolsulfosäurementhylester, $C_{17}H_{20}O_3S$, farblose Nadeln, F. 97°, wl. in k. A., $[\alpha]_D^{20} = -66,76^\circ$. — β -Naphthoesäurementhylester, $[\alpha]_D^{20} = -90,60^\circ$. — Naphthalin- β -sulfosäurementhylester, $[\alpha]_D^{20} = -56,50^\circ$. — Acetylcinchonin, $C_{21}H_{24}ON_2$, amorphes Pulver, F. 51—53°, $[\alpha]_D^{20} = +108,50^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). — Acetylcinchonidin, amorph, F. 47—49°, $[\alpha]_D^{20} = +12,90^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). — Benzoylcinchonin, $C_{26}H_{26}O_2N_2$, Warzen aus PAe., F. ca. 104—105°, ll. in A., Bzl., $[\alpha]_D^{20} = -27,80^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). — Benzoylcinchonidin, Nadeln aus Ä., F. 183°, l. in A., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = +98,65^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). — Benzolsulfocinchonin, $C_{25}H_{26}O_2N_2S$, Krystalle aus Ä., unl. in Bzl., $[\alpha]_D^{20} = +62,15^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). — Benzolsulfocinchonidin, Nadeln aus Bzl., F. 166°, $[\alpha]_D^{20} = +11,43^\circ$ ($c = 2$ in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 224—39. Febr. London. Univ. College. Organ. Chem. Lab.)

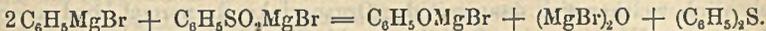
FRANZ.

Bernardo Oddo, Einwirkung von Thionylchlorid und von Schwefligsäureanhydrid auf die Magnesiumhalogenalkyle. Entgegen STRECKER (Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 43. 1131; C. 1910. I. 1875) liefert Thionylchlorid mit Organomagnesiumverb. nicht Sulfoxyd, sondern ebenso wie Sulfurylchlorid als Hauptprod. *Thioäther* (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [4] 14. I. 169; Gazz. chim. ital. 39. I. 659; C. 1905. I. 1145; 1909. II. 694), entsprechend den Gleichungen:



Die Rk. wurde beim Magnesiumäthyljodid u. Magnesiumphenylbromid studiert; nur in letzterem Falle wurde als Nebenprod. etwas Benzolsulfoxyd erhalten. Auch bei Einw. eines zweiten Mol. der Organomagnesiumverb. auf das bei Einw. von Sulfurylchlorid erhaltene Zwischenprod. $\text{RSO}(\text{OMgX})$ entstand neben geringen Mengen Sulfoxyd mit guter Ausbeute der *Thioäther*:



Experimenteller Teil. Einw. von Thionylchlorid auf: a) Magnesiumäthyljodid. 15,6 g Jodäthyl, mit dem doppelten Volumen wasserfreiem Ä. verd., wurden mit 2,2 g Mg-Streifen und mit 3,9 g Thionylchlorid in dem gleichen Volumen absol. Ä. versetzt. Dabei wurde nur *Thioäther*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$, Kp. 90–93°, identifiziert durch die *Verb.* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SHgCl}_2$ (LIEBIGS Ann. 107. 234), erhalten. — b) Brombenzol. 15 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ auf 2,2 g Mg wurden mit 5,9 g Thionylchlorid in wasserfreiem Ä. versetzt. Dabei wurde als Hauptprod. *Thiophenyläther*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$, Kp. 287–292°, neben etwas Diphenyl, Benzolsulfoxyd und Brombenzol erhalten. — Das aus 18 g Magnesiumphenylbromid in wasserfreiem Ä. mit SO_2 -Strom erhaltene Prod. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{MgBr}$ lieferte mit 18 g Phenylmagnesiumbromid ebenfalls *Phenylsulfid* und als Nebenprodd. *Benzolsulfoxyd*, Diphenyl u. Brombenzol. (Gazz. chim. ital. 41. I. 11–16. 6/2. 1911. [April 1910.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

E. E. Blaise und L. Picard, *Einwirkung der α -alkoxylierten Säurechloride auf die gemischten Organozinkverbindungen.* (Forts. von S. 869.) Läßt man $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ auf α -Äthoxycapronsäurechlorid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COCl}$, Kp. 69°, einwirken, so erhält man selbst bei sehr niedriger Temp. ausschließlich *Äthoxy-3-heptan*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Fl., Kp. 750 151°. Man kann auf diese Weise von einem primären Alkohol, $\text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, zu dem homologen sekundären, $\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}'$, gelangen. *Alkohol* $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 750 156,5–157°. — α -Äthoxycapronsäureäthylester, aus α -Bromcapronsäureester und Na-Äthylat. α -Äthoxycapronsäure, Kp. 10 124,5°. — Der aus PCl_5 und Oxalester entstehende *Dichloräthoxyessigsäureäthylester* reagiert leicht mit den Organozinkverb. unter B. von α -Dialkyl- α -alkoxyessigestern, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Da es unmöglich ist, den Dichloräthoxyessigestern völlig frei von Oxalester zu erhalten, so muß man zur Entfernung des letzteren das Reaktionsprod. mit etwas NH_3 behandeln, wobei der Oxalester als Oxamid gefällt wird. — *Äthoxydimethyllessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, Kp. 14 99°. *Äthoxydiäthyllessigsäure*, Kp. 13 120,5°. Thionylchlorid zers. die beiden letzteren SS. tiefgehend unter Entw. von CO. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 446–47. [20/2.*].)
DÜSTERBEHN.

G. Darzens, *Kondensation der Halogenderivate mit dem β, β -Dimethylglycid-säureester* (vgl. S. 16). Die Glycidsäureester reagieren lebhaft mit den Organomagnesiumverb., doch gelang es nicht, bestimmte Reaktionsprodd. zu isolieren. Anders verhält sich die Sache mit den Organozinkverbindungen. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 72 g Dimethylglycidsäureester, 90 g CH_3J , 150 g Toluol und ca. 50 g verkupferten Zn 3–4 Stdn. am Rückflußkühler und zers. die M. alsdann durch Eiswasser und Eg., so erhält man den α -Oxy- α -methylisovalerian-

säureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose, schwach campherartig riechende Fl., Kp.₂₀ 76°, Kp. 172—173°, in einer Ausbeute von 80%. α -Oxy- α -methylisovaleriansäure, F. 70°, Kp.₁₀ 122—123°, spaltet unter dem Einfluß von k. konz. H_2SO_4 CO ab. Wird der obige Ester in Benzollsg. mit P_2O_5 behandelt, so geht er in α -Isopropylacrylsäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp. 150°, über. — α -Oxy- α -äthylisovaleriansäureäthylester, farblose Fl., Kp.₁₆ 76°, Kp. 180 bis 182°. α -Oxy- α -äthylisovaleriansäure, F. 76°, Kp.₂₂ 140°, zers. sich unter dem Einfluß von k. konz. H_2SO_4 in CO und Äthylisopropylketon. — α -Oxy- α -allylisovaleriansäureäthylester, Kp.₂₁ 90°, Kp. 198—199°. α -Oxy- α -allylisovaleriansäure, F. 57°, Kp.₂₁ 147°.

Zur Erklärung der stattgefundenen Umlagerung ist anzunehmen, daß der Glycid-säureester durch die Organozinkverb. zuerst in den Brenztraubensäureester verwandelt wird, welcher sich dann mit der Organozinkverb. normal kondensiert. In der Tat konnte Vf. unter den Reaktionsprodd. Dimethylbrenztraubensäureäthylester nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 443—46. [20/2*].) DÜSTERBEHN.

Richard Sidney Curtiss und Earle K. Stracham, *Kondensationen in der Mesoxalesterreihe*. Im Anschluß an die Unters. von CURTISS und SPENCER (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1054; C. 1909. II. 1843) haben Vf. die Einw. von Halogenwasserstoff und einigen Amiden auf Oxomalonsäureäthylester untersucht. Dieser bildet nicht wie der Methylester nur ein Additionsprod. mit 1 Mol. HCl, sondern ein Gemisch, in dem Additionsprodd. mit 1, 2 und 3 Mol. HCl vorzuliegen scheinen, denen Vf. die Konstitution $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}(\text{OH})\text{Cl}$, bezw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}(\text{OH})\text{CCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ u. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{OH})\text{CClCCl}(\text{OH})\text{CCl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ zuschreiben. Doch ist für das 2. u. 3. Mol. HCl auch die Möglichkeit der Formulierung als Oxoniumsalz vorhanden. Diese Additionsprodd. sind sehr unbeständig, geben schon bei Temp. von -60 bis -70° HCl ab und gehen beim Schm. unter Gasentw. in den Ketoester über. Aus Urethan oder Harnstoff einerseits und Oxomalonester andererseits entstehen Anlagerungsprodd., in denen eine Aminogruppe mit der Keto-Gruppe reagiert.

Experimentelles. Oxomalonsäureäthylester, bei 3-stdg. Behandeln von Di-oxymalonsäureäthylester mit 1,25 Mol. P_2O_5 . Grünes Öl, erstarrt im $\text{Ä}\cdot\text{CO}_2$ -Gemisch zu sternförmigen Krystallen, F. unter -30° . Kp.₄₀ 122°, Kp.₃₁ 117°, D.₂₀³⁰ 1,119. Durch Einw. von HCl bei -60 bis -70° bildet sich eine farblose, krystallinische M., die auf 1 Mol. Ester 2,32—2,52 Mol. HCl enthält, F. zwischen -29 und -10° unter Entw. von HCl. — Durch Einw. von Äthylurethan auf Oxomalonsäureäthylester entsteht Carbäthoxyaminotartronsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCONHC}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. Krystalle (aus $\text{Ä}\cdot + \text{PAe.}$), F. 32—33°, ll. in $\text{A}\cdot$, $\text{Ä}\cdot$, Bzl., Toluol, wl. in Lg., gibt in äth. Lsg. mit Na ein Dinatriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{NNa}_2$, dem wahrscheinlich die Konstitution eines Enolsalzes, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{ONa})\text{:NC}(\text{ONa})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, zukommt. Es ist ll. in W. u. $\text{A}\cdot$, wl. in $\text{Ä}\cdot$, unl. in Bzl. und Lg. — Durch Einw. von P_2O_5 auf Carbäthoxyaminotartronsäureäthylester entsteht eine Verb. (F. 121,5°), die jedoch nach ihrer Zus. u. ihrer Farblosigkeit nicht als die entsprechende Imino-verb., $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CN:C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, angesehen werden kann. — Harnstoff u. Oxomalonester geben ein Additionsprod., $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{NH}_2\text{CONHC}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Krystalle (aus Chlf.), F. 132—133°, zers. sich teilweise beim Erwärmen in Lsg., so daß die Verb. aus $\text{A}\cdot + \text{Ä}\cdot$ nicht konstant schm. erhalten werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 396—400. März. [18/1.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) PINNER.

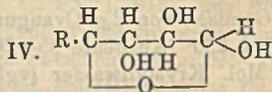
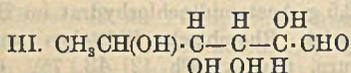
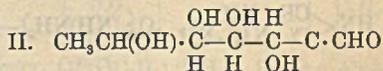
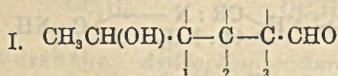
Richard Sidney Curtiss, Harry S. Hill und R. H. Lewis, *Additionsprodukte von Ketoestern mit Arylaminen und Alkoholen*. Oxomalonsäureäthylester gibt mit den drei Toluidinen primär labile Additionsprodd. der Formel $\text{RNHC}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

die in stabile Prodd. der Zus. $\text{RN} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $(\text{RNH})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ übergehen. Anilin gibt nur ein Prod. der letzten Formel (im Gegensatz zu der Rk. mit Methyl-ester, bei der der Anilinartronester entsteht). Methyl-, Äthyl- und Benzylalkohol reagieren mit dem Ketoester unter B. dicker, unkrystallisierbarer Sirupe, die beim Erwärmen in ihre Bestandteile dissoziieren, Benzylamin gibt bei -15° einen farblosen Sirup, der beim Erwärmen W. verliert.

Experimentelles. *o*-Toluidinotrartronsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus *o*-Toluidin u. Oxomalonester bei -15° . Nadeln (aus A.), F. 92° (ohne Zers.), ll. in Ä., Chlf., CCl_4 , CS_2 , Bzl., h. A., wl. in Lg. und k. A. — *p*-Toluidinotrartronsäureäthylester, Nadeln (aus abs. A.), F. 95° , ll. in Ä., Chlf., CCl_4 , CS_2 und h. A., wl. in k. A. und Lg. Beide Toluidinotrartronsäureester ändern sich kaum bei monatelangem Stehen über H_2SO_4 , beim Behandeln der äth. Lsg. der *p*-Verb. mit P_2O_5 entsteht *p*-Tolyliminomalonsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dickes, nicht krystallisierendes, grünes Öl, das an der Luft unter Aufnahme von W. in *p*-Toluidinotrartronsäureester übergeht. PCl_5 verwandelt den Tartronester in Iminoester. — *p*-Toluidinotrartronsäureäthylester u. Essigsäureanhydrid gibt Acetyl-*p*-toluidinotrartronsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{OCOCH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, seidenglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 150° , ll. in Ä., Chlf., CS_2 , h. Bzl., h. A., wl. in k. Bzl., k. A., Lg. Die Stellung der Acetylgruppe (O oder N) ist nicht sicher. — *m*-Toluidin und Oxomalonester geben ein unkrystallisierbares Öl, desgleichen Benzylamin. — Mit Anilin in äth. Lsg. entsteht Dianilinomalonsäureäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, identisch mit dem von CURTISS (vgl. Amer. Chem. Journ. 19. 695; 35. 355; C. 97. II. 568; 1906. I. 1488) dargestellten. — Mehrere Alkohole geben mit Oxomalonester nur ölige Prodd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 400—5. März. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

PINNER.

C. S. Hudson, Die stereochemischen Konfigurationen der Zucker, Fucose und Rhodeose. Nach der von ihm (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 338; C. 1910. I. 1348) angegebenen Methode leitet Vf. die Konfiguration der Rhodeose folgendermaßen ab: Aus der Linksdrehung (-76°) des Rhodeonsäurelactons (vgl. VOTOČEK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 25. 297; C. 1901. I. 1042) ergibt sich, daß das H-Atom am C-Atom 1 (I.) „unten“ steht, aus der Linksdrehung des Rhodeohexonsäurelactons (KRANZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. C. 1910. I. 1131) die gleiche Konfiguration des C-Atoms 2. Die Konfiguration des C-Atoms 3 ergibt sich aus der Oxydation der Rhodeose zu l-Trioxylglutarsäure, welche nur bei einer der Konfigurationen II. oder III. entstehen kann. Der Rhodeose kommt also Formel III. zu, der Fucose die des optischen Antipoden.



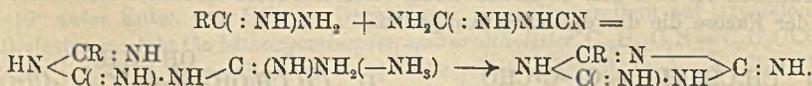
Die Werte der Drehungen von Fucose ($-75,5^\circ$), d-Arabinose (-105°), l-Galaktose (-81°) u. l- α -Rhamnohexose (-61°) liegen ziemlich nahe beieinander, da diese Zucker denselben Lactonring besitzen (IV.), obgleich der Rest R sehr verschieden ist (CH_3CHOH — für Fucose, CH_2OH — für Arabinose, CH_2OHCHOH — für Galaktose und $\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CHOH}$ für Rhamnohexose). Es zeigt sich also auch hier, daß die Konfiguration des Lactonringes der Hauptfaktor für die Drehung ist. Noch besser ist die Übereinstimmung für die betreffenden Säurelactone ($+75$, $+74$, $+78$,

+84°). Die völlige Aufklärung der Konfiguration von Fucose u. Rhodeose könnte durch Darst. der beiden entsprechenden, durch Abbau entstehenden Methyltronsäurelactone erfolgen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 405—10. März. Washington. D. C. U. S. Department of Agric. Bureau of Chem.) PINNER.

C. A. Browne, *Das Normalgewicht der Dextrose*. Vf. hat die Formel von TOLLENS für die spez. Drehung der Dextrose für die Konzentration als Basis umgerechnet, da sie sich in dieser Form leichter bei der Berechnung von Normalgewichten verwenden läßt. Die Formel wird danach folgende: $[\alpha]_D^{20} = 52,50 + 0,0227 c + 0,000 22 c^2$; nach ihr ist das spez. Drehungsvermögen einer Dextroselsg., die 32,5 g in 100 ccm enthält, 53,47. Nimmt man als spez. Drehungsvermögen des Rohrzuckers 66,5 und als Normalgewicht 26,5 g an, so ergibt sich nach der Proportion $53,47 : 66,5 = 26 : x$, die Menge von 32,336 g als diejenige, die in 100 ccm gelöst werden muß, um konstante Ablesungen zu bekommen. Dieser Wert ist aber nicht ganz genau, da er auf die Annahme basiert ist, daß das Äquivalent von 1° VENTZKE das gleiche für Dextrose sowie für Rohrzucker ist; nach LANDOLT u. anderen ist aber der Wert für 1° VENTZKE für Dextrose 0,3448. Das spez. Drehungsvermögen einer Dextroselsg., die 32,34 g in 100 ccm enthält, ist, wie vorher angegeben, 53,46. Setzt man nun diese beiden Werte in die allgemeine Konzentrationsformel für das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ ein, so ergibt sich für ein Beobachtungsrohr von 2 dem Länge der Wert c zu $\frac{34,48 \cdot 100}{2 \cdot 53,46} = 32,248$ oder abgerundet 32,25 als richtiges Normalgewicht für Dextrose.

Die Korrektion, die bei Benutzung dieses Normalgewichts für jede Ablesung s an der Saccharimeterskala anzubringen ist, ist nach angestellten Beobachtungen sehr nahe gleich $+0,02 s - 0,0002 s^2$, der Prozentgehalt an Dextrose D , der einer Ablesung s am Saccharimeter entspricht, wird danach durch die Formel: $D = s + 0,02 s - 0,0002 s^2$ ausgedrückt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 526—27. Dezember. [1/8.] 1910.) HELLE.

A. Ostrogovich, *Einwirkung von Amidinen auf das Cyanguanidin*. Mit Acetamidin, bezw. Benzamidin liefert Cyanguanidin unter NH_3 -Abspaltung Acetoguanamin, bezw. Benzoguanamin (Methyl- und Phenyldiaminotriazin) nach folgender Gleichung (Ausbeute 60—70% der Theorie):



Experimenteller Teil. *Methyldiaminotriazin*. B. aus einem gut getrockneten Gemisch von 2 g Cyanguanidin und 2,5 g Acetamidinchlorhydrat im H_2SO_4 -Bade bei 230° (Ausbeute 65—70% der Theorie). Rhombische Blättchen (aus W.) mit 1 Mol. Krystallwasser (vgl. HAAF, Journ. f. prakt. Ch. [2] 43. 75). Chlorhydrat, farblose Nadeln; Pikrat, F. 275° unter Zers. — *Phenyldiaminotriazin*. B. aus (wasserhaltigem oder wasserfreiem) Benzamidinchlorhydrat, z. B. 3,8 g des Hydrats mit 2 g Cyanguanidin im H_2SO_4 -Bade bei 220—230° (Ausbeute etwa 70% der Theorie). Identisch mit dem Benzoguanamin von ELZANOWSKI (Inaug.-Dissert. Freiburg i/S. 1898), nach dessen Angaben die Verb. noch zur Identifizierung dargestellt wurde. Dünne Nadelchen (aus sd. W.), F. 225°; in sd. W. sind 0,6, in W. von 22° 0,06% l., l. in A. und Ä. Chlorhydrat, $C_9H_9N_3, HCl, H_2O$, farblose Nadeln, l. in w. W. Pt-Salz, lange, gelbe Nadeln. Dichromat, rote Nadeln. —

Pikrat, $C_9H_9N_5$, $C_9H_9O_3N_3$, gelbe Nadelchen, F. 255–256°, zl. in sd. W., wl. in k. W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 182–86. 5/2. 1911. [April 1910.]

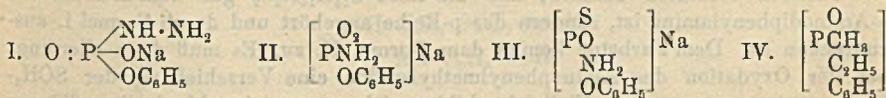
ROTH-CÖTHEN.

Hannah Stevens und Clarence E. May, *Die Zersetzung der Harnsäure durch alkalische organische Lösungsmittel*. Die Unters. hatte den Zweck, die Stabilität der Harnsäure in alkal. organ. Lösungsmitteln zu bestimmen, zu ermitteln, ob die Zers. ein Gleichgewicht erreicht, und ob die Konzentration von Einfluß ist. Die Verss. ergaben, daß *Piperazin* Harnsäure in der Kälte merklich löst. *Urotropin*, *Lycetol* und NH_4OH wirken trotz ihrer basischen Eigenschaften nur wenig lösend. In Abwesenheit von Neutralsalzen üben Piperazin, $(NH_4)_2S$ und NH_4OH deutlich zers. Wrkg. auf Harnsäure aus. Urotropin wirkt kaum zersetzend. Die Konzentration ist ohne Einfluß. Die Einw. des Piperazins wird durch die Ggw. von Neutralsalzen zurückgedrängt. Obgleich $(NH_4)_2S$ ungefähr ebensoviel Harnsäure zers. wie Na_2S , konnte doch beim Kochen damit kein Thiouranil nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 434–47. März. Bloomington. Indiana Univ. Department of Chem.)

PINNER.

Fritz Ephraim, *Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Phosphorverbindungen*.

Im Verlauf der Unters. über Derivate der Hydrazidophosphorsäure wurde auch die Verb. I. erhalten, welche am P-Atom vier verschiedene Reste enthält, was die Möglichkeit einer Spaltung in optisch-aktive Komponenten voraussehen ließ. Die Verss. mit dem dem Hydrazid analogen, aber billigeren Amid $OP(NH_2)(OH)(OC_6H_5)$ führten jedoch ebensowenig zu einem Resultat wie die Verss. von CAYEN (Journ. Chem. Soc. London 81. 1362; C. 1902. II. 1197) oder der größte Teil der Verss. von LUFF und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 95. 1993; C. 1910. I. 521). Diese Nichtspaltbarkeit erscheint verständlich, wenn man den ionogenen Komplex als selbständiges Ganzes betrachtet. Es hat dann nämlich das P-Atom bei allen Verb., die bisher vergeblich zu spalten versucht wurden, keinen asymmetrischen Charakter (vgl. II.). Dagegen haben MEISENHEIMER u. LICHTENSTADT (vgl. S. 801) die Spaltung an einem Molekül durchgeführt, Methyläthylphenylphosphinoxid, das auch nach der WERNERSchen Schreibweise unsymmetrisch sein muß (IV.). Um die Richtigkeit einer derartigen Anschauung zu prüfen, hat der Vf., nachdem sich II. als unspaltbar erwies, die schwefelhaltige Verb. III. dargestellt, doch gelang auch bei dieser die Spaltung bisher nicht.



Versuche. *Amidophosphorsäurediphenylester*, $OP(OC_6H_5)_2(NH_2)$; Darst., abgeändert nach STOKES (Amer. Chem. Journ. 15. 198; C. 93. I. 815), aus Phenol mit $\frac{1}{4}$ Überschuß an $POCl_3$; man fraktioniert den rohen Chlorphosphorsäurediphenylester u. versetzt die alkoh. Lsg. des bei 23 mm zwischen 215 u. 245° Übergehenden mit konz. wss. NH_3 ; gibt beim Eintragen in sd. $Ba(OH)_2$ -Lsg. das *Ba-Salz des Amidophosphorsäuremonophenylesters*, $(baO)(C_6H_5O)PO(NH_2) \cdot 0,5H_2O$; perlglänzende Schuppen von mkr., sternförmig gruppierten Nadeln; ll. in W.; gibt mit Cinchoninsulfat das *Cinchoninsalz desselben Esters*, $(C_{10}H_{22}ON_2, HO)OP(OC_6H_5)(NH_2)$; käsig, kreideähnliche Klumpen von mkr. Nadeln oder kleine, flache Prismen; F. etwa 194°; $[\alpha]_D$ einer 4,181%ig. wss. Lsg. = 11,45°. — *Sulfo-phosphorsäurediphenylesterchlorid*, $SP(OC_6H_5)_2Cl$; aus dem Chlorid des Phosphorsäurediphenylesters und Schwefel bei 230–300°; weiße, glänzende Nadeln (aus $\frac{2}{3}$ Tln. absol. A.); F. 68°; sl. in Bzl., Chlf., CS_2 , Essigester und h. Ä.; zers. sich bei kurzem Kochen mit W.

nicht; gibt in A. mit (nicht überschüssigem) konz. wss. NH_3 *Amidosulfophosphorsäurediphenylester*, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}_2)$; weiße, glimmerglänzende Schuppen von mkr., dünnen, rhombenartigen Blättern (aus A. oder CS_2); F. 112°; wl. in Ä.; gibt mit alkoh. NaOH das *Na-Salz des Amidosulfophosphorsäuremonophenylesters* (III.); seideglänzende Schuppen (aus W.); bildet leicht übersättigte Lsgg.; ll. in A. — Ag-Salz; dicker, weißer Nd. — Pb-Salz; mkr. Krystallkugeln. — Mit CuSO_4 entsteht ein weißes, komplexes Salz. — Das Na-Salz gibt in A. mit Cinchoninsulfat das *Cinchoninsalz des Amidosulfophosphorsäuremonophenylesters*, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_3\text{SP}$; Öl; wl. in W.; $[\alpha]_D$ einer 1,628% ig. alkoh. Lsg. = 11,06°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 631—37. 11/3. [20/2.] Anorg. Lab. Univ. Bern.)

BLOCH.

Th. Zincke und P. Jörg, *Über 1,4-Aminothiophenol. III.* (II. vgl. S. 214.) *Oxydation des 1,4-Aminophenylmethylsulfids.* Das 1,4-Aminophenylmethylsulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, wird durch FeCl_3 zu einem Farbstoff von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}$ oxydiert. Dieser ist das salzsaure Salz einer Base, welche sich im Gegensatz zum Salz in trockenem Zustand und in Lsg. rasch zers. Es wird durch SnCl_2 in das Salz seiner Leukobase, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$, übergeführt; Oxydationsmittel bilden den Farbstoff daraus zurück. Die Leukobase enthält noch eine NH_2 -Gruppe, sie kann in ein Acetylderivat und in ein quaternäres Ammoniumsalz übergeführt werden; die beiden SCH_3 -Gruppen sind intakt geblieben, da die Acetylverb. sich zu einem Disulfon oxydieren läßt. Aus all diesem folgt, daß bei der B. des Farbstoffs die Verkettung der beiden Moleküle 1,4-Aminophenylmethylsulfid nur durch C-N-Bindung erfolgt sein kann, nicht durch N-Bindung allein, auch nicht unter Beteiligung der S-Atome. Der Farbstoff kann nur ein Imidchinon sein. Eine Titration nach WILLSTÄTTER ergibt das Vorhandensein einer Chinongruppe. Durch verd. HCl wird der Farbstoff zers.; neben schwarzen, hochmolekularen Verb. entsteht 1,4-Aminophenylmethylsulfid, eine Spaltung, welche nur möglich erscheint, wenn das Molekül die chinoide Bindung C:N enthält. Für die Leukobase ist die Formel eines Derivats des o-Aminodiphenylamins zu verwerfen, da die Verb. nicht die für o-Diamine charakteristischen Rkk. zeigt. Die Umsetzungen mit Phenanthrenchinon, CS_2 u. mit o-Xylylendibromid verlaufen so, als wenn ein einfaches Amin vorläge. Bei Einw. von HNO_2 auf die Base bildet sich der Farbstoff zurück, aber kein Azimidderivat.

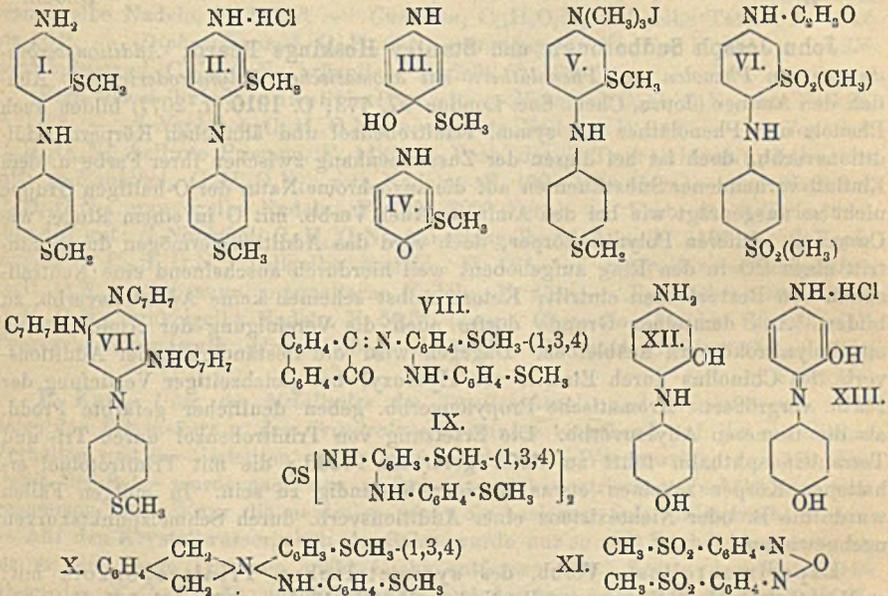
Die Vf. vermuten deshalb, daß die Base $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ gar kein Derivat des o-Aminodiphenylamins ist, sondern der p-Reihe angehört und durch Formel I. auszudrücken ist. Dem Farbstoff kommt dann Formel II. zu. Es muß dann allerdings bei der Oxydation des Aminophenylmethylsulfids eine Verschiebung der SCH_3 -Gruppe eingetreten sein. Vielleicht bildet sich zuerst ein chinolartiger Körper (III.), welcher unter Verschiebung von $\cdot\text{SCH}_3$ und gleichzeitiger Oxydation in ein Chinon (IV.) übergeht, das sich mit einem zweiten Molekül Aminophenylmethylsulfid zu dem Diimidchinon (II.) kondensiert. Oder die chinolartige Verb. reagiert sofort mit dem Aminosulfid, und das entstehende Kondensationsprod. oxydiert sich unter Verschiebung der $\cdot\text{SCH}_3$ -Gruppe zum Diimidchinon. — So ist die B. einer Acetylverb. und eines quartären Ammoniumsalzes (V.) aus der Base ohne weiteres verständlich, ebenso die Entstehung eines Disulfons (VI.) bei der Oxydation der Acetylverb. Bei der Spaltung des Farbstoffs durch verd. HCl handelt es sich dann um einen hydrolytischen Prozeß, bei dem als zweites Prod. das Chinon (IV.) entstehen sollte, welches vielleicht das Material für den bei der Rk. tatsächlich entstehenden schwarzen Körper bildet. — Mit p-Toluidin reagiert der Farbstoff, indem NH_3 und Methylmercaptan austreten, und eine Verb. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}$ (VII.) entsteht. Die mit Phenanthrenchinon gebildete Verb. ist ein Anilinderivat der

Formel VIII., mit CS_2 entsteht ein Sulfoharnstoffderivat (IX.), mit *o*-Xylylenbromid Verb. X.

In anderer Weise verläuft die Oxydation des 1,4-Aminophenylmethylsulfids mit H_2O_2 ; man erhält eine Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, welche wohl eine Azoxyverb. des Sulfons von der Formel XI. ist.

Oxydationsverss. mit *Anisidin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, ergaben offenbar entsprechende, O-haltige Farbstoffe. In alkoh. Lsg. des Anisidins gibt $\frac{1}{1}$ -n. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lsg. eine tiefrotviolette Lsg. und einen sich ausscheidenden leicht zersetzlichen Farbstoff, der sich in A. mit blauvioletter, rasch nach Rot umschlagender Farbe löst. SnCl_2 verwandelt ihn in eine Leukoverb.

Aus dem 1,4-Aminothiophenol ließ sich keine dem WILLSTÄTTER-PICCARDSchen Farbstoff aus 1,4-Aminophenol (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1902; C. 1909. II. 275) vergleichbare Verb. isolieren. Der Grund liegt wohl darin, daß bei der Oxydation zunächst das Disulfid entsteht. Fraglich erscheint es, ob die von WILLSTÄTTER für die Leukobase (*Aminodioxidydiphenylamin*) angenommenen Formeln richtig sind. Die Oxydation des 1,4-Aminophenols könnte wie die des 1,4-Aminophenylmethylsulfids unter Wanderung einer Hydroxylgruppe verlaufen. Dann würde der Leukoverb. Formel XII., dem Farbstoff die Formel XIII. zukommen.



1,4-Aminophenylmethylsulfid; Darst. aus *p*-Nitrophenylmethylsulfid, h. W., Zinkstaub und roher HCl; farbloses, lichtbrechendes Öl, gibt in A. mit FeCl_3 -Lsg. den Farbstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{HCl}$ (II.); schwarzviolette, metallisch glänzende Blättchen (aus wenig k. Methylalkohol + wasserfreiem Ä.); l. in viel W. mit dunkelvioletter Farbe; ll. in Alkoholen mit tiefblauer Farbe; gibt mit NH_3 die freie Base, eisenhydroxydähnliche Flocken, die mit HCl den Farbstoff regenerieren. Der Farbstoff l. sich in konz. HCl und konz. H_2SO_4 mit schwach grünlicher Farbe unter Zers. — Verb. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}$ (VII.); aus dem Farbstoff, suspendiert in Methylalkohol, mit *p*-Toluidin; dunkelrotbraune, glänzende Blättchen (aus Toluol); F. 238°; wl. in A. und Bzl. — Leukobase $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ des Farbstoffs (I.); aus dem nicht abgelaugten Farbstoff mit SnCl_2 ; man zers. das HCl-Salz mit K-Acetat; weiße, asbest-

artige Nadeln (aus verd. A.); F. 105°; ll. in A. und Ä., zll. in Bzl.; wl. in Bzn. — $C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot HCl$; Blättchen (aus A.); zwl. in W. — $C_{14}H_{15}N_2S_2 \cdot C_2H_5O$; silberglänzende Schuppen (aus verd. Essigsäure); F. 155°; ll. in Eg., l. in Bzl. u. A. — *Trimethylammoniumjodid der Leukobase*, $C_7H_{23}N_2JS_2$ (V.); entsteht mit Methylalkohol u. Methyljodid bei 100°; wl., krystallinisches Pulver (aus h. W.); F. 186—190° unter Zers. — *Disulfon des Acetylderivats der Leukobase*, $C_{10}H_{18}O_5N_2S_2$ (VI.); aus der Acetylverb. in Eg. u. Perhydrol; gelbe, wl. Nadelchen (aus h. Nitroblz.); färben sich bei 264—265° dunkel u. schm. gegen 273—275° unter Zers. — *Verb. C₂₈H₃₂ON₂S₂* (VIII.); aus Phenanthrenchinon und der Leukobase I. in h. Eg.; dunkelcarmoisinrotes, swl., krystallinisches Pulver; F. 281°; die Lsg. in h. Eg. ist blau infolge Salzbildung; l. in viel h. A. u. HCl. — HCl-Salz; blau, krystallinisch; wird durch W. hydrolytisch gespalten. — Sulfoharnstoff der Leukobase, $C_{28}H_{30}N_4S_6$ (IX.); entsteht mit CS_2 und A. bei 100°; mkr., weiße Nadelchen (aus h. Eg.); F. 160°; ll. in Chlf., l. in A., Bzl. und Ä. — *Verb. C₂₂H₂₂N₂S₂* (X.); aus der Leukobase in Chlf. mit o-Xylylenbromid in Chlf.; fast weiße Nadeln (aus Aceton); F. 139°; ll. in Chlf., wl. in A. u. Ä. — *Azoxyphenylmethylsulfon*, $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ (XI.); aus Aminophenylmethylsulfid in Eg. mit Perhydrol; gelbe, azoxybenzolähnliche, wl. Schuppen (aus h. Eg.); F. 264°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 614—26. 11/3. [25/2.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

John Joseph Sudborough und Stanley Hoskings Beard, *Additionsverbindungen von Phenolen und Phenoläthern mit aromatischen Polynitroderivaten*. Ähnlich den Aminen (Journ. Chem. Soc. London 97. 773; C. 1910. I. 2077) bilden auch Phenole und Phenoläther mit symm. Trinitrobenzol und ähnlichen Körpern Additionsverb., doch ist bei diesen der Zusammenhang zwischen ihrer Farbe u. dem Einfluß vorhandener Substituenten auf die auxochrome Natur der O-haltigen Gruppe nicht so ausgeprägt wie bei den Aminen. Auch Verb. mit O in einem Ringe, wie Cumaron, addieren Polynitrokörper, doch wird das Additionsvermögen durch Eintritt eines CO in den Ring aufgehoben, weil hierdurch anscheinend eine Neutralisation von Restvalenzen eintritt; Ketone selbst scheinen keine Additionsverb. zu bilden. Aus demselben Grunde dürfte auch die Vereinigung der Aminophenole mit Polynitrokörpern ausbleiben. Dagegen wird die Beständigkeit der Additionsverb. des Chinolins durch Eintritt von Hydroxyl bei gleichzeitiger Vertiefung der Farbe vergrößert. Aromatische Propylenverb. geben deutlicher gefärbte Prodd. als die isomeren Allylenverb. Die Ersetzung von Trinitrobenzol durch Tri- und Tetranitronaphthalin führt zu tiefer gefärbten Prodd.; die mit Trinitrotoluol erhaltenen Körper scheinen etwas weniger beständig zu sein. In einigen Fällen wurde die B. oder Nichtexistenz einer Additionsverb. durch Schmelzpunktkurven nachgewiesen.

Experimentelles. Verb. des symmetrischen Trinitrobenzols mit: *α -Naphthol*, $C_{16}H_{11}O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 178—179°. — *β -Naphthol*, $C_{16}H_{11}O_7N_3$, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 158—158,5°. — *Phenylsalicylat*, $C_{19}H_{13}O_6N_3$, hellgelbe Nadeln, F. 85°. — *Benzylsalicylat*, $C_{26}H_{18}O_6N_3$, hellgelbe Nadeln, F. 89°. — *Hydrochinondisalicylat*, $C_{32}H_{20}O_{18}N_6$, gelbe Prismen, F. 170°. — *Methylsalicylat*, $C_{20}H_{17}O_6N_3$, gelbe Krystalle, F. ca. 80°. — *Pyrogallol*, $C_{12}H_6O_6N_3$, kanariengelbe, prismatische Nadeln, F. 163°. — *2,7-Dioxy-naphthalin*, $C_{16}H_{11}O_8N_3$, braune Prismen aus Bzl., F. 162°. — *Kalium- α -naphthylat*, dunkelgrüner Nd., zers. sich beim Erhitzen. — *1-Brom-2-naphthol*, $C_{16}H_{10}O_7N_3Br$, kanariengelbe Nadeln, F. 148°. — *2,4-Dibrom-1-naphthol*, $C_{16}H_8O_7N_3Br_2$, gelbe Nadeln, F. 97°. — *ar-Tetrahydro- α -naphthol*, $C_{16}H_{15}O_7N_3$, goldgelbe, prismatische Nadeln, F. 106—107°. — *Isoeugenol*, $C_{16}H_{17}O_8N_3$, hellrote Nadeln, F. 70°. — *Oxychinolin*, $C_{15}H_{10}O_7N_4$, schwefelgelbe Nadeln, F. 123,5—124°. — *m-Oxychinolin*, $C_{24}H_{17}O_8N_5$, grünlichgelbe Prismen,

F. 199—200° (Zers.). — *p-Oxychinolin*, $C_{16}H_{10}O_7N_4$, bräunlichgelbe Tafeln, F. 193 bis 195°. — *Oxylepidin*, $C_{26}H_{21}O_8N_5$, kanariengelbe Prismen, F. 227—228°. — *Oxy-2-methylchinolin*, $C_{16}H_{12}O_7N_4$, kanariengelbe Nadeln, F. 200—201°.

Hydrochinondimethyläther, $C_{20}H_{16}O_4N_6$, lange, hellrote Prismen, F. 86,5°. — *Pyrogallotrimethyläther*, $C_{15}H_{15}O_9N_3$, hellgelbe Prismen, F. 81°. — *Orcindimethyläther*, $C_{15}H_{15}O_8N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 51—52°. — *Piperonal*, $C_{14}H_9O_6N_3$, goldgelbe Tafeln, F. 79°. — *Isosafrol*, $C_{16}H_{13}O_6N_3$, hellrote Nadeln, F. 85—86°. — *Safrol*, $C_{16}H_{13}O_8N_3$, goldgelbe Tafeln, F. 51°. — *Apiol*, $C_{18}H_{17}O_{10}N_3$, orangefarbene Tafeln, F. 34—35°. — *Isoapiol*, $C_{18}H_{17}O_{10}N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 67°. — *Isoeugenylmethyläther*, $C_{17}H_{17}O_8N_3$, hellrote Tafeln, F. 69—70°. — *Asaron*, $C_{24}H_{22}O_{16}N_6$, dunkelprune Nadeln aus A., F. 92,5°. — *Asaron*, $C_{18}H_{15}O_9N_3$, hellprune, prismatische Nadeln aus Bzl., F. 77—78°. — *2,4,6-Trimethoxyphenyl-3,4-dimethoxystyrylketon*, $C_{32}H_{28}O_{18}N_6$, orangefarbene Nadeln, F. 106°. — *α -Naphthylmethyläther*, $C_{17}H_{13}O_7N_3$, kanariengelbe Nadeln, F. 137—138°. — *α -Naphthyläthyläther*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, schwefelgelbe Nadeln, F. 125,5°. — *α -Naphthylphenyläther*, $C_{22}H_{18}O_7N_3$, schmutzige gelbe Tafeln, F. 112,5°. — *β -Naphthylmethyläther*, $C_{17}H_{13}O_7N_3$, kanariengelbe Nadeln, F. 93,5°. — *β -Naphthyläthyläther*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, kanariengelbe Nadeln, F. 95°. — *β -Naphthylphenyläther*, $C_{22}H_{18}O_{13}N_6$, hellgelbe Nadeln, F. 105,5°. — *β -Naphthyläther*, $C_{32}H_{20}O_{13}N_6$, gelbe Tafeln, F. 128°. — *2,7-Dimethoxy-naphthalin*, $C_{18}H_{15}O_8N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 111,5°. — *Cumaron*, $C_{14}H_9O_7N_3$, hellgelbe Tafeln, F. 103,5 bis 104°. — *Diphnylenoxyd*, $C_{18}H_{11}O_7N_3$, citronengelbe Nadeln, F. 96°. — *α -Dinaphthylenoxyd*, $C_{20}H_{15}O_7N_3$, bräunliche Nadeln, F. 183,5°.

Verb. des α -Trinitronaphthalins mit: *α -Naphthol*, $C_{20}H_{13}O_7N_3$, rote Nadeln, F. 117°. — *β -Naphthol*, $C_{20}H_{13}O_7N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 142°. — *β -Naphthol*, $C_{20}H_{13}O_{13}N_6$, hellrote Prismen, F. 148°. — Verb. des β -Tetranitronaphthalins mit: *α -Naphthol*, $C_{20}H_{12}O_9N_4$, rote Nadeln, F. 190—195° (Zers.). — *β -Naphthol*, $C_{20}H_{12}O_9N_4$, orangefarbene Nadeln, F. 190—200° (Zers.). — Verb. des β -Trinitrotoluols mit: *β -Naphthol*, $C_{17}H_{13}O_7N_3$, kanariengelbe Nadeln, F. 110°. — *β -Naphthyläther*, $C_{27}H_{19}O_7N_3$, hellgelbe Nadeln, F. 72°. — *Hydrochinondimethyläther*, $C_{15}H_{15}O_8N_3$, goldbraune, prismatische Nadeln, F. 45°. — *Pyrogallotrimethyläther*, $C_{16}H_{17}O_9N_3$, dunkelgelbe Nadeln, F. 56,5°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 209—17. Februar. Aberystwyth. Univ. College of Wales. EDWARD DAVIES Chem. Lab.)

FRANZ.

H. Kast, *Über die Metallsalze des Trinitrophenols und Trinitrokresols*. Die Salze der *Pikrinsäure* u. des *Trinitrokresols* wurden eingehend auf ihr chemisches Verhalten und ihr Verhalten gegen mechanische und Wärmewirkg. geprüft. Die Darst. der Salze wurde nach den einfachsten stöchiometrischen Verhältnissen vorgenommen, so daß nur die neutralen, nicht die basischen Salze in Betracht kamen. — Auf den Krystallwassergehalt der Salze wurde nur so weit Rücksicht genommen, als er sich beim Trocknen nicht leicht entfernen läßt. Salze des Trinitrophenols: $K \cdot C_6H_2O_7N_3$, aus Pikrinsäure und der berechneten Menge verd. KOH; schwach rötlichgelbe Nadeln (aus W.), wl. in W. und A. — $Na \cdot C_6H_2O_7N_3 + H_2O$, sehr schwach rötlichgelbe Nadeln, ll. in W., schwerer l. in A.; das W. entweicht erst über 130°. — $NH_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$, schwach rötlichgelbe Nadeln, ll. in W., wl. in A. — $Ca \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + 3 H_2O$, aus Silberpikrat und $CaCl_2$; sehr schwach rötlichgelbe Blättchen (aus W.), sl. in W., l. in A. — $Ba \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 \cdot 3 H_2O$, aus Pikrinsäure in sd. W. mit überschüssigem $BaCO_3$; sehr schwach rötlichgelbe Nadeln (aus W.), wl. in W. und A., schwer krystallisierend. — $Mg \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + 5 H_2O$, aus sd. Pikrinsäurelsg. mit Magnesia; rötlichgelbe Nadeln, ll. in W. und A. 2 Mol. W. entweichen erst über 130°. — $Zn \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + 6 H_2O$ (Vakuum; lufttrocken $8H_2O$), rotgelbe Nadelchen, ll. in W. u. A.; 2 Mol. W. entweichen erst über 130°. — $Cu \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 \cdot 5 H_2O$, aus sd. Pikrinsäurelsg. mit $Cu(OH)_2$; gelbgrüne, kleine

Prismen, ll. in W. und A. 2 Mol. W. entweichen über 130°. — $Ag \cdot C_6H_2O_7N_3$, wie das Cu-Salz dargestellt; rotgelbe Nadeln, l. in W. und A., am Licht dunkel. — $Al(OH)(C_6H_2O_7N_3)_2$, aus sd. Pikrinsäurelsg. mit überschüssiger $Al(OH)_3$; rötlichgelbe Nadeln, am Licht rötlich, zers. sich über 100°; ll. in W. und A., aber vollständig nur bei Ggw. von überschüssiger Pikrinsäure. — $Pb \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + H_2O$, wie das Ba-Salz dargestellt; schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, wl. in W. und A., am Licht rötlich; das W. entweicht über 130°. — $Fe \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + 7 H_2O$, aus dem Ba-Salz mit $FeSO_4$ -Lsg.; durchsichtige, grüne Blättchen (aus W.), teilweise verwitternd; ll. in W., zers. sich bei längerem Kochen, sll. in A. mit dunkelgrüner Farbe. Die wss. Lsg. bräunt sich beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder grün. — $Fe \cdot (C_6H_2O_7N_3)_2 + 11 H_2O$, aus Silberpikrat u. $FeCl_3$; rötlichgelbe Nadeln (aus W. oder A.), wl. in W., bei längerem Kochen sich zersetzend, ll. in A. mit roter Farbe, beim Kochen unter Entfärbung sich zersetzend. Bei 100° ziegelrot, nicht mehr völlig l. in W.

Salze des Trinitrokresols: Darst. meist wie bei den entsprechenden Pikraten. $K \cdot C_7H_4O_7N_3 + H_2O$, gelbe Blättchen (aus 90%ig. A.), sll. in W., l. in A. Der auffallende Unterschied in der Wasserlöslichkeit zwischen Kaliumpikrat und Kaliumtrinitrokresolat läßt sich zur Unterscheidung u. Trennung von Pikrinsäure und Trinitrokresol benutzen. — $Na \cdot C_7H_4O_7N_3 + 2 H_2O$, sehr schwach rötlichgelbe Nadeln, sll. in W. und A. — $NH_4 \cdot C_7H_4O_7N_3$, sehr schwach rötlichgelbe Nadeln (aus A.), ll. in W., weniger in A. — $Ca \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 4 H_2O$, blaß rötlichgelbe Nadelchen (aus A.), sll. in W. und A. 1 Mol. W. entweicht erst über 130°. — $Ba \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + H_2O$, aus Trinitrokresol in h. wss. NH_3 mit $BaCl_2$; schwefelgelbe Blättchen (aus 90%ig. A.), l. in W., wl. in A. Das W. entweicht erst über 130°. — $Mg \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 6 H_2O$, rötlichgelbes, feinkrystallinisches Pulver (aus A. und W.), sll. in W. und A. 3 Mol. W. entweichen erst über 130°. — $Zn \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 6 H_2O$, rötlichgelbes, krystallinisches Pulver, sll. in W. und A. Die letzten 3 Mol. W. entweichen über 130°. — $Cu \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 2 H_2O$, grünlichgelbe Nadeln (aus absol. A. und W.), ll. in W. und A. Das W. entweicht über 130°. — $Ag \cdot C_7H_4O_7N_3$, rotgelbe Nadeln, l. in W. und A., am Licht dunkel. — $Al(OH) \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 5 H_2O$, blaß rötlichgelbe Nadeln, in W. u. A. ll., vollständig aber nur bei Ggw. von überschüssigem Trinitrokresol. Wird am Licht rötlich, zers. sich über 100°. Das neutrale Salz ist aus dem basischen durch Behandeln mit S. in wss. Lsg. nicht darstellbar.

$Pb \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + H_2O$, aus dem NH_4 -Salz in W. mit konz. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. oder durch Kochen von Trinitrokresol in verd. A. mit Bleicarbonat. Schwefelgelbe Blättchen (aus sehr verd. A.), wl. in W., ll. in A. Wird am Licht etwas rötlich. Das W. entweicht über 130°. — $Fe \cdot (C_7H_4O_7N_3)_2 + 2 H_2O$, grünelbe Nadeln, sll. in W., ll. in k. A. mit dunkelgrüner Farbe. Die wss. Lsg. wird beim Erhitzen braun, beim Abkühlen wieder grün, zers. sich beim Kochen unter Abscheidung eines braunroten Pulvers. Bei 100° schwarzbraun. — *Ferritritnitrokresolat*, dunkelbraune Krystalle, zers. sich bald; wl. in W., l. in A. unter Zers., zers. sich mit sd. W. — Die B. von Zinnsalzen konnte weder bei Pikrinsäure, noch bei Trinitrokresol erzielt werden. — Zur Unterscheidung von Pikrinsäure und Trinitrokresol eignet sich die in verd. KOH eintretende Rotfärbung einer Mischung der beiden.

Die Best. der Schlagempfindlichkeit der Salze erfolgte nach der Fallhammermethode, ursprünglich nach der Hütchenmethode, später nach der Stempelmethode. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen im wesentlichen überein. In bezug auf den Grad der Empfindlichkeit stehen die Schwermetallsalze, trotzdem sie auch nach dem Trocknen bei 100° meist noch Krystallwasser enthalten, in erster Reihe. Am empfindlichsten ist Bleipikrat, dann folgen die Fe-, Cu-, Ag-, Erdalkali- und Alkalisalze. Unter Berücksichtigung des Krystallwasser-

gehalten sind alle Salze, mit Ausnahme der NH_4 - und basischen Al-Salze, empfindlicher als die freien SS. Die Salze sind nicht empfindlicher als Schießbaumwolle oder die Dynamite und keineswegs so empfindlich, wie man bisher angenommen hat. Die Empfindlichkeit wird durch Krystallgröße, bezw. physikalische Beschaffenheit beeinflusst; Silbertrinitrokresylat ist z. B. ungelulvert viel empfindlicher als gelulvert. — Die Reibungsempfindlichkeit ist wieder bei den 2 Bleisalzen am größten. Ähnlich verhalten sich die K-Salze und das wasserfreie Ba-Pikrat, dann folgen die Ca- und Ag-Salze und das Ba-Trinitrokresylat; die anderen Salze und die freien SS. verhalten sich beim Reiben im Porzellanmörser ziemlich indifferent.

Auf Empfindlichkeit gegen Wärmewirkungen wurde einerseits durch rasches Erhitzen auf dem Platinblech, andererseits mit Hilfe der Verpuffungsprobe im Reagensglas geprüft. Die Heftigkeit der Verpuffung hängt mit der Höhe der Verpuffungstemp. nicht zusammen. Nach der Heftigkeit der Verpuffung stehen die Pb-, Ca-, Ba-, Na- und K-Salze, sowie das Cu-Pikrat obenan, während bezüglich der Temp. die Fe-Salze, Cu-Pikrat und Zn- und NH_4 -Trinitrokresylat am empfindlichsten sind. Trinitrokresol und seine Salze verpuffen bei niedrigeren Temp. als Pikrinsäure und die Pikrate. — Das Verhalten der freien SS. gegen Metalle wurde an der Einw. von wss. Lsgg. auf Metallpulvern (Pb, Fe, Zn, Al, Cu) u. der Einw. eines Breies aus 50 g S. und 200 g W. auf Metallplatten (Pb, Fe, Zn, Cu, Al, Messing) geprüft. Pikrinsäure und Trinitrokresol bilden mit Metallen leicht direkt Salze bei Ggw. von W. Die Einw. des Trinitrokresols erfolgt langsamer als die der Pikrinsäure. Auffallend ist die große Menge der gebildeten Pikrate von Fe u. Zn gegenüber den entsprechenden Trinitrokresylaten. Die Schnelligkeit der Salzbildung hängt von der Wasserlöslichkeit der freien SS. und der Salze ab. — Im Original sind die Untersuchungsergebnisse in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 7—9. 1/1. 31—34. 15/1. 67—70. 15/2. Berlin.) HÖHN.

Alfred Einhorn, *Zur Kenntnis acylierter Salicylosalicylsäuren*. (Mitbearbeitet von **Gustav Haas**, **Alexander von Bagh**, **Carl Ladisch** und **Leo Rothlauf**.) (Vgl. BOEHRINGER & Söhne, DRP. Nr. 211403. 214044. 220941; C. 1909. II. 319. 1285; 1910. I. 1565.) Bei der Einw. von Phosgen auf eine Lsg. von Salicylsäure in wss. Pyridin entsteht neben großen Mengen amorpher Substanzen als Nebenprod. eine Verb., die als *Salicylosalicylsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$, angesprochen wurde (vgl. HAAS, Dissert., München 1905). Vf. hat diese Unters. fortgesetzt und berichtet in vorliegender Arbeit über Resultate, die sich namentlich bezüglich der acylierten Salicylosalicylsäuren ergeben haben.

Experimenteller Teil. **Alexander von Bagh** und **Alfred Einhorn**: *Über Carbäthoxysalicylsäure und die Bildung von Carbäthoxysalicylosalicylsäure bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester, resp. Salicylsäurediäthylcarbonat auf Salicylsäure in Gegenwart tertiärer Basen*. *Carbäthoxysalicylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})$, B. aus 10 g Salicylsäure in 100 g Pyridin mit 9 g Chlorkohlensäureäthylester bei -15° und Eintragen von 125 cem mit Eis versetzter konz. HCl nach $\frac{1}{2}$ Stde. neben Carbäthoxysalicylosalicylsäure; blätterige Kryställchen, aus Toluol, F. 95° ; sl. in Methylalkohol, A. und Essigester, ll. in Chlf. und Toluol, wl. in Lg., gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion; bildet aus CCl_4 Blättchen, F. 83° , die Krystall- CCl_4 (auf 2 Mol. 1 Mol. CCl_4) enthalten und an der Luft schnell verwittern. Auch bei der Darst. von Carbäthoxysalicylsäure nach FRITZ HOFMANN (amerikan. Pat. Nr. 639174) durch Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf eine Lsg. von Salicylsäure und Dimethylanilin in Bzl. entsteht immer eine geringe Menge der *Carbäthoxysalicylosalicylsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$. Um die Ansicht, daß in diesem Falle die letztere

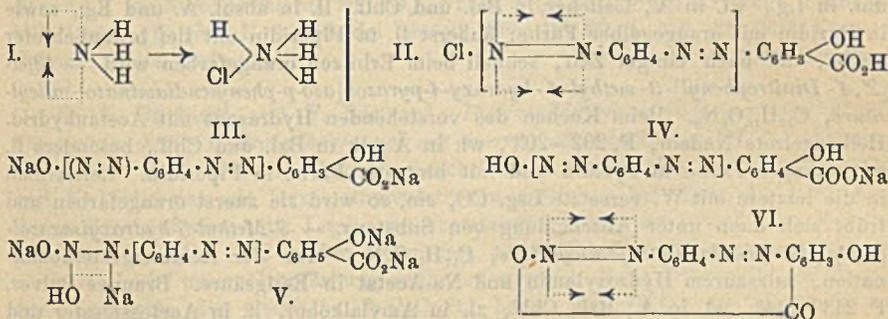
durch Einw. von Salicylsäurediäthylcarbonat auf zuvor nicht in Rk. getretene Salicylsäure entsteht, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben Vff. das Dicarbonat mit Salicylsäure sowohl in Pyridin-, als auch in Dimethylanilinlsg. zusammengebracht und gefunden, daß sie sich hierbei in der Tat bildet, und zwar in größerer Menge bei Anwendung von Dimethylanilin; doch kann dieser Befund nicht als beweisend angesehen werden, denn die Rk. kann sich auch in anderem Sinne, etwa über das Carbäthoxysalicylsäureanhydrid etc., vollziehen. — Die Menge der Carbäthoxysalicylosalicylsäure nimmt bei dem zuerst beschriebenen Pyridinverf. zu, wenn man vor ihrer Isolierung, die besondere Aufmerksamkeit erheischt (vgl. das Original), die Reaktionsmasse längere Zeit stehen läßt; sie bildet weiße Nadeln, aus Bzl., F. 119°; l. in A., Eg., Chlf., fast unl. in Lg., W., gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion. Bei 2-tägigem Kochen mit W. oder mit überschüssigem Alkali in der Kälte wird sie in Salicylsäure übergeführt; l. in konz. NH_3 unter geringer Gelbfärbung und B. von Salicylsäure und Salicylamid. Löst man sie dagegen in $\frac{1}{1}$ -n. NH_3 -Lsg. auf, läßt 2 Stdn. stehen und säuert dann mit Essigsäure an, so erhält man *Salicylosalicylsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$, prismatische Tafeln, aus Bzl., F. 148—149°, zeigt starke Triboluminescenz; letztere entsteht auch beim Kochen einer Lsg. der Carbäthoxysalicylosalicylsäure mit AlBr_3 in Bzl.

Alfred Einhorn und Leo Rothlauf: *Über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf salicylsaures Natrium und über Carbmethoxysalicylosalicylsäure.* Je nach der Menge des verwandten Säurechlorids (in Aceton, unter guter Kühlung) kann man Carbäthoxysalicylsäure und Carbäthoxysalicylosalicylsäure erhalten. In bester Ausbeute entsteht letztere mit der $\frac{3}{4}$ Mol. entsprechenden Menge Chlorkohlensäureester, während für die B. der Carbäthoxysalicylsäure 2 Mol. Chlorid erforderlich sind. Nach ROBERT und WILHELM OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1516; Arch. der Pharm. 228. 500 etc.) ist anzunehmen, daß zunächst der Salicylsäurekohlen säureester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)$, entsteht, der aber nicht beständig sein und sich in Carbäthoxysalicylsäure umlagern wird und in statu nascendi vielleicht in Ggw. von salicylsaurem Na Carbäthoxysalicylosalicylsäure bilden könnte. Über weitere Erklärungsmöglichkeiten vgl. das Original. — *Carbmethoxysalicylosalicylsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})$, B. analog der Äthoxyverb. in geringer Menge aus Chlorkohlensäuremethylester und Salicylsäure in Pyridinlsg.; zu Drusen vereinigte, spitze Nadeln, aus Bzl. oder Sprit, F. 112°; wl. in Bzl. und Lg., fast unl. in CCl_4 ; gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion.

Alfred Einhorn und Carl Ladisch: *Über Acetylsalicylosalicylsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})$, B. aus Acetylsalicylsäurekohlen säureäthylester (10 g) in Pyridin (2,5 g) nach 5-tägiger Einw. oder aus dem Ester (10 g), 27 g Salicylsäure und 30 g Dimethylanilin bei 1—2-tägiger Einw. oder aus dem Ester (3 g) mit 8 g salicylsaurem Na in verd. A. oder Aceton nach 18 Stdn. oder aus Acetylsalicylsäureanhydrid bei der Einw. von Pyridin oder Natriumsalicylat oder Salicylsäure und Dimethylanilin; Blättchen, aus Sprit, F. 161—162°, wl. in Bzl., leichter in Sprit, gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 431—40. 25/2. [2/2.] München. Lab. der K. Akad. der Wissensch.) BUSCH.

Carl Bülow, *Über die besonderen Reaktionen der Diazoverbindung der [NH₂-p-Phenylendiaminazo]-salicylsäure.* (Mit K. Haas.) Auf Grund nicht publizierter Beobachtungen hat der Vf. den Satz aufgestellt, daß sich allgemein die verwässerten Diazoniumverb. der [NH₂-p-Phenylendiaminazo]-Kombinationen durch Zusatz sodaalkal. oder acetathaltiger Lsgg. intensiv blau färben (vgl. auch BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 197; C. 1900. I. 463; BÜLOW, BUSSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2464. 3866; C. 1906. II. 676; 1907. I. 102). — Wie beim Übergang des dreiwertigen NH₃-Stickstoffatoms durch Einw. von SS. seine vierte u. fünfte Valenz, die Krypto-

valenzen genannt werden, dem Schema I. gemäß zum Ausdruck kommen und den Übergang der einen Form in die andere darstellen, so wird dem von dem Vf. dargestellten *salzsauren Salz der Diazoverb. der [NH₂-p-Phenylendiaminazo]-salicylsäure* die Formel II. zuerteilt. Dieses Salz l. sich in eiskalter Na₂CO₃-Lsg. mit tiefblauer Farbe, die beim Stehen in ein schwaches Braun übergeht. NaHCO₃ u. Na-Acetat rufen diese Rk. nicht hervor, während verd. Ätzlaugen das Salz mit gelber bis gelbbrauner Farbe lösen. Das Diazoniumchlorid wird bei der Einw. von Na₂CO₃ unter Lsg. der Kryptovalenzen in das blaue Salz der n. Diazoverb. III. übergeführt. Leitet man in die blaue Lsg. CO₂ ein, so färbt sie sich schwach gelbbraun und kuppelt ebenso wie die blaue Lsg. mit R-Salz; diese Lsg. enthält das (2)-hydroxy-[azo-p-phenylendiaminazo]-salicylsäure Na (IV.). — Die aus dem Diazoniumchlorid mittels NaOH erhaltene gelbe Lsg. kuppelt nicht mit sodaalkal. R-Salz; man muß daher annehmen, daß sich die freie, n., aktive Diazoverb. durch Na·OH-Anlagerung in den inaktiven Isokörper V. umgewandelt hat. Leitet man in die Lsg. dieser Verb. CO₂ ein, so entsteht zunächst die blaue Lsg. der Verb. III. u. weiterhin als Endprod. das Salz IV. Läßt man die Einw. von CO₂ auf die Lsg. des Isodiazokörpers in Ggw. von R-Salz vor sich gehen, so vereinigt sich letzteres sofort mit dem Zwischenprod. III. zu dem tertiären Na-Salz der (2)-2-Naphthol-3,6-disulfosäure-[azo-p-phenylendiaminazo]-salicylsäure-(1); die Lsg. wird in diesem Falle im geeigneten Moment violettrot. — Das Diazoniumchlorid II. gibt mit dest. W. das innere Diazoanhydrid VI., das in Bicarbonatlg. unl. ist, von Sodalsg. nur äußerst langsam und unvollkommen, von verd. Ätzlauge sehr leicht unter B. des Na-Salzes der Isodiazoverb. gelöst wird. In Piperidin löst sich das Anhydrid sehr leicht mit gelber Farbe; die mit W. verd. Lsg. scheidet beim Einleiten von CO₂ eine krystallische Verb. aus, die vielleicht als eine wahre Piperidinkombination aufzufassen ist.



[Acet-p-phenylendiaminazo]-salicylsäure, [CH₃·CO·NH·C₆H₄·N:N]·C₆H₃(OH)·CO₂H. Man diazotiert Acet-p-phenylendiamin in HCl und gibt die erhaltene Lsg. zu einer Lsg. von Salicylsäure in Soda. Dunkelgelbe bis braune Prismen aus 80% ig. Essigsäure, F. 235°; unl. in Lg. und CS₂, swl. in Bzl., wl. in Chlf., etwas löslicher in Ä., sl. mit braungelber Farbe in sd. A. und Aceton, äußerst ll. in Pyridin. — Na·C₁₅H₁₂O₄N₃ + 2H₂O. Gelbgrüne Blättchen aus W., ll. in A., unl. in Bzl. und Chlf. — Na·C₁₅H₁₂O₄N₃ + 2C₁₅H₁₃O₄N₃. Beim Umkrystallisieren des Mononatriumsalzes aus 80% ig. Essigsäure. Gelbe Blättchen. — [p-Aminoanilinazo]-salicylsäure, C₁₅H₁₁O₃N₃. Beim Erwärmen des Acetats mit konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbade. Graugrünes Pulver aus Eg., zers. sich bei 232°; unl. in Bzl. u. Chlf., wl. in Essigester, l. in A., sl. in Pyridin. — HCl-Salz. Bräunlichgelbe Nadeln. — (C₁₅H₁₁O₃N₃)₂H₂SO₄. Braunes Pulver aus Eg. — Na·C₁₅H₁₀O₃N₃. Krystalle aus W., ll. in W. mit gelber Farbe. Aus der wss. Lsg. scheidet sich beim Einleiten von CO₂ ein saures Na-Salz aus. — Diazoniumchlorid [NH₂-p-Phenylendiaminazo]-salicyl-

säure (II.). Aus dem salzsauren Salz der Aminoanilinosalicylsäure mittels NaNO_2 , bei 20—25°. Ziegelrote Nadeln. — *Diazoniumanhydrid* VI. Braunschwarzes Pulver, verpufft bei 132°, ll. in verwässertem Pyridin, sonst unl. — (2)-*Acetessigester*-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus dem Diazoniumchlorid u. Acetessigester in A. in Ggw. von Na-Acetat. Bei der Vereinigung der Komponenten in Sodalg. entsteht das Na-Salz des Disazofarbstoffes. Gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 236° (Zers.), unl. in Lg., l. in Ä. u. Chlf., weniger l. in Bzl., ll. in sd. absol. A. und Eg., sl. in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit der Nuance des Eosins B. N. Beim Verdünnen der orangeroten Lsg. in Piperidin schlägt die Nuance in ein viel blauerer Rot um; leitet man dann CO_2 ein, so erhält man eine gelbe Lsg., die der ursprünglichen Piperidinlösung gleicht. — *Na-Salz*. Gelbe Prismen; unl. in Ä., Bzl., Lg., wl. in Chlf., ll. in A., sl. in Pyridin; die Lösungen sind gelb gefärbt. — (2)-3-Methyl-5-hydroxypyrazol-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure-(I), $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$. Aus dem Disazofarbstoff und 60%ig. Hydrazinhydrat in sd. Eg. oder aus dem oben beschriebenen Diazoniumchlorid u. Benzhydrazid in sd. Eg. in Ggw. von Na-Acetat. Rote Plättchen, schm. oberhalb 300°; sl. in Pyridin mit orangegelber Farbe, sonst meist kaum l. oder wl. Die Lsg. in Piperidin färbt sich mit W. azofuchsinrot und beim Einleiten von CO_2 orangegelb, ohne endliche Fällung. — (2)-1-Phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_6$. Aus der Acetessigesterkombination und Phenylhydrazin in sd. Eg. Ziegelrote Nadeln aus Nitrobenzol oder Eg., F. 272—273° (Zers.); meist wl., etwas löslicher in Eg., ll. in organischen Basen mit orangeroter, in Piperidin mit blauerer Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit blauerer Farbe. — (2)-2',4'-Acetessigesterdinitrophenylhydrazon-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_8$. Aus der Acetessigesterkombination und Dinitrophenylhydrazin in Eg. Nadeln, F. 252—253° (Zers.); unl. in Lg., wl. in Ä., löslicher in Bzl. und Chlf., ll. in absol. A. und Eg., sowie in Pyridin mit orangegelber Farbe; äußerst ll. in Piperidin mit tief bräunlicherer Farbe, die nach einiger Zeit, schnell beim Erhitzen orangefarben wird. — (2)-1-[2',4'-Dinitrophenyl]-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazol-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_8$. Beim Kochen des vorstehenden Hydrazons mit Acetanhydrid. Hellziegelrote Nadeln, F. 202—203°, wl. in Ä., ll. in Bzl. und Chlf., besonders ll. mit oranger Farbe in Pyridin und mit blutroter Farbe in Piperidin. Leitet man in die letztere mit W. versetzte Lsg. CO_2 ein, so wird sie zuerst orangefarben und trübt sich dann unter Abscheidung von Substanz. — 3-Methyl-5-hydroxyisoxazol-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$. Aus der Acetessigesterkombination, salzsaurem Hydroxylamin und Na-Acetat in Essigsäure. Braunes Pulver, F. 243—244°; wl. in Ä., Bzl., Chlf., zl. in Amylalkohol, ll. in Acetessigester und Acetanhydrid, sl. mit oranger Farbe in stark verd. Pyridin. Die blutrote Lsg. in wss. Piperidin wird beim Einleiten von CO_2 orangefarben. — (2)-1-Carbamido-3-methyl-5-hydroxypyrazol-[azo-*p*-phenylendiaminazo]-salicylsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_7$. Aus der Acetessigesterkombination in Eg. mittels Semicarbazidchlorhydrat u. Na-Acetat in W. Krystalle aus Eg., F. oberhalb 280°; unl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , swl. in A., wl. in Eg., zl. in reinem, besser mit oranger Farbe in verdünntem Pyridin, am leichtesten l. in wss. Piperidin mit blutroter Farbe. Letztere Lsg. färbt sich beim Einleiten von CO_2 orangefarben, ohne daß Farbstoffausscheidung stattfindet. Löst sich in konz. H_2SO_4 blautrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 601—14. 11/3. [18/2] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

G. A. Barbieri und F. Calzolari, *Neue Verbindungen von Metallhydraten mit Hexamethylen-tetramin (labile Hydratationsformen einer organischen Base)*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 649.) Die im folgenden beschriebenen, von E. BILLOWS kristallographisch untersuchten Verbb. wurden in der Weise gewonnen, daß Hexa-

methylenetetramin in konz. wss. Lsg. zu den konz. wss. Lsgg. von Metallsalzen gefügt wurde. Verbindungen von *Hexamethylentetramin* mit: a) *Rhodanmagnesium*, $\text{Mg}(\text{SCN})_2, 10\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 3—7 mm lange, farblose, holosymmetrisch-trikline Krystalle. $a : b : c = 0,9342 : 1 : 0,9223$. $\alpha = 134^\circ 12'$, $\beta = 47^\circ 4'$, $\gamma = 120^\circ 56'$. b) *Rhodanmangan*, $\text{Mn}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose, holosymmetrische-dimetrische Krystalle. $a : c = 1 : 1,0366$. c) *Rhodaneisen*, $\text{Fe}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, weiße Schuppen, die beim Umkrystallisieren in die Form $\text{Fe}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, gelbgrünliche holosymmetrisch-trikline Krystalle, an der Luft sich rötend, übergehen; $a : b : c = 1,4012 : 1 : 1,5723$; $\alpha = 124^\circ 57'$, $\beta = 29^\circ 54'$, $\gamma = 121^\circ 36'$. Analog verhält sich das e) *Co-Salz*, $\text{Co}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, glänzende, rosagefärbte Schuppen, das dunkelrote, tafelförmige, holosymmetrisch-trikline Krystalle der Zus. $\text{Co}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, isomorph mit der entsprechenden Fe-Verbindung, liefert. $a : b : c = 1,4232 : 1 : 1,6034$. $\alpha = 128^\circ 23'$, $\beta = 31^\circ 6'$, $\gamma = 123^\circ 33'$. d) *Nickelsulfocyanür*, $\text{Ni}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, grünes Krystallpulver, bzw. $\text{Ni}(\text{SCN})_2, 4\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, holosymmetrisch-trikline, grüne Krystalle; bildet mit der entsprechenden Co-Verb. Mischkrystalle.

e) *Magnesiumnitrat*, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose holosymmetrisch-trimetrische Krystalle; $a : b : c = 0,8261 : 1 : 0,4813$. f) *Manganinitrat*, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, holosymmetrisch-trimetrische Krystalle; $a : b : c = 0,8388 : 1 : 0,4894$. g) *Kobaltnitrat*, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, rosagefärbte Schuppen; bildet feste Lsgg. mit den entsprechenden Mg- und Mn-Salzen. h) *Nickelnitrat*, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, grünliche Schuppen; bildet feste Lsgg. mit den entsprechenden Mg-, Mn- und Co-Salzen. i) *Magnesiumperchlorat*, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose Nadeln. k) *Manganperchlorat*, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, ähnlich i). l) *Kobaltperchlorat*, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, rosagefärbte Krystalle; bildet feste Lsgg. mit i) und k). m) *Nickelperchlorat*, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, grüne Krystalle, isomorph mit i), k) u. l). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 119—25. 22/1. Ferrara. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

G. A. Barbieri und F. Lanzoni, *Hydratadditionsverbindungen von Metallbichromaten (labile Hydratationsformen mit einer organischen Base)*. III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Die im folgenden beschriebenen Verb. von Mg-, Zn-, Mn-, Co- und Ni-Dichromat mit Hexamethylentetramin entstehen bei Einw. der konz. Lsg. dieser Base auf eine konz. Lsg. eines Acetats oder Sulfats des betreffenden Metalles und von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sie bilden Schuppen, bzw. Prismen, die auch im Dunkeln, rasch im Licht unter Grünfärbung reduziert werden. Beim Glühen liefern die Zn- und Mg-Verb. die Gemische $\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$, bzw. $\text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$, die Mn-Verb. ein Gemisch von Cr_2O_3 und Mn_2O_3 , die Co-Verb. ein Gemisch von Cr_2O_3 und Co_3O_4 . — Verb. von *Hexamethylentetramin* mit a) *Magnesiumdichromat*, $\text{MgCr}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, orange Schuppen, bzw. Prismen, b) *Zinkdichromat*, $\text{ZnCr}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, orange Krystalle, c) *Mangandichromat*, $\text{MnCr}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, rote, nadelförmige Krystalle, d) *Nickeldichromat*, $\text{NiCr}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, rotgrüne Schuppen, und e) *Koballdichromat*, $\text{CoCr}_2\text{O}_7, 7\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, rotbraune Schuppen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 161—64. 5/2. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

G. A. Barbieri und F. Calzolari, *Verbindungen der Salze seltener Erden mit Hexamethylentetramin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die im folgenden beschriebenen Salze entstehen nur aus sehr konz. Lsgg. der betreffenden Metallsalze und des (im Überschuß meist angewandten) Hexamethylentetramins. Dargestellt wurden Verb. von *Hexamethylentetramin* mit a) *Cerichlorid*, $\text{CeCl}_3, 14\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose, mkr. Krystalle, b) *Lanthanchlorid*, $\text{LaCl}_3, 14\text{H}_2\text{O}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose Krystalle, ähnlich a),

c) *Neodymchlorid*, $\text{NdCl}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, trikline (E. BILLOWS), dünne, lilagefärbte Krystalle, d) *Yttriumchlorid*, $\text{YCl}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose (noch Er-haltige) Krystalle, e) *Erbiumchlorid*, $\text{ErCl}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, ähnlich d), noch Y-haltig, f) *Cerinitrat*, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose Krystalle, g) *Lanthannitrat*, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, f) ähnlich, h) *Neodymnitrat*, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, holosymmetrisch-monokline (BILLOWS) Krystalle, $a : b : c = 0,7336 : 1 : 0,4329$, $\beta = 57^\circ 29' \frac{1}{2}$, i) *Yttriumnitrat*, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose, noch Er enthaltende Krystalle, und k) *Erbiumnitrat*, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, noch Y enthaltende, rosagefärbte, holosymmetrisch-monokline (BILLOWS) Krystalle, $a : b : c = 1,1501 : 1 : 1,4892$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 164—69. 5/2. Ferrara. Chem. Univ.-Inst.)

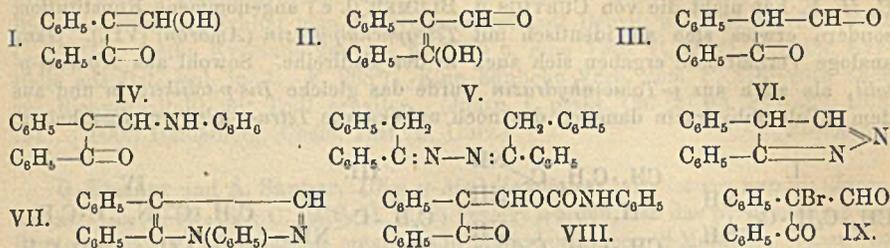
ROTH-Cöthen.

E. Böcker und Alfred Hahn, *Ein neuer Bestandteil des ätherischen Angelicawurzelöles*. Der Destillationsnachlauf des Angelicawurzelöles schied bei mehrwöchentlichem Stehen unter 0° Krystalle aus. Dieselben erwiesen sich als ein ungesättigtes γ -Lacton, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Prismen aus Ä. + PAe., F. 83° , ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in k. PAe. Optisch inaktiv. $K_{p,10}$ über 250° ohne Zers. Addiert Brom und HCl. Sehr beständig gegen h., wss. Lauge. Von h., alkoh. Kalilauge verseift. Beim Neutralisieren wird das Lacton zurückgebildet. Die zugrunde liegende Oxyssäure konnte nicht erhalten werden. Das K-Salz ist eine gelbliche, gummiartige M.; zerfällt aber schon mit k. W. momentan in Lacton u. KOH. *Dibromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$. Krystallwarzen aus Eg., F. 143 — 145° . *Hydrochlorid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{HCl}$. Entsteht in Ä. Rechteckige Tafeln aus Ä. + PAe., F. 101° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 243—48. 18/2. Leipzig. Lab. von E. SACHSSE & Co.)

POSNER.

Wilhelm Wislicenus und Alexander Ruthing, *Über die Desmotropie des Formyldeoxybenzoin*s. Die Vf. haben bei der Unters. des *Formyldeoxybenzoin*s einen eigenartigen Desmotropiefall gefunden. Die Darst. des *Formyldeoxybenzoin*s geschieht am besten aus Ameisensäureester (40 g) Natriumäthylat (12 g Na in 150 cem absol. A.) und festem Desoxybenzoin (100 g). Das Rohprod. schm. teilweise bei ca. 75° , erstarrt dann wieder und schm. bei 110° wieder. Die Ursache dieser Erscheinung ist das Auftreten des *Formyldeoxybenzoin*s in zwei verschiedenen, ineinander umwandelbaren desmotropen Formen. — α -*Formyldeoxybenzoin* (*Enol-Ketoform*, *Oxymethylendesoxybenzoin*) (I.). Fällt aus der wss. alkal. Lsg., wenn man langsam und tropfenweise S. zugibt. Schwefelgelbe Prismen aus Lg. Schm. teilweise bei 75 — 80° unter allmählichem Übergang in die β -Form, $K_{p,14}$ 183° . Bei gewöhnlicher Temp. nur einige Tage unverändert haltbar. Beständig über 110° , bei der Vakuumdest. u. in Benzollsg., sl. in Bzl. und Chlf. Gibt mit FeCl_3 weinrote Färbung. Reagiert nicht mit fuchsinschwefliger S. Gibt ein grünes Cu-Salz. Wird durch A. rasch in die β -Form umgelagert. — β -*Formyldeoxybenzoin* (*Aldo-Enolform*) (II.). Fällt aus der wss. alkal. Lsg. beim Einrühren in k., überschüssige H_2SO_4 . Farblose, rhombenförmige Blättchen aus A., F. 112 — 113° unter raschem Übergang in die α -Form. In Bzl. schwerer l. als die α -Form. Unter 110° beständig. Gibt mit FeCl_3 weinrote Färbung, mit fuchsinschwefliger S. Blauviolett färbung. Bildet kein selbständiges Cu-Salz. In verd., alkoh. Lsgg. entsteht langsam anscheinend ein γ -*Formyldeoxybenzoin* (*Aldo-Ketoform*) (III.?), das sich nicht isolieren läßt. Gibt keine Rk. mit FeCl_3 und kein Cu-Salz. Reagiert dagegen mit fuchsinschwefliger S. In alten Lsgg. sind anscheinend Gleichgewichte vorhanden: in Bzl. viel α + sehr wenig β ; in A. β + γ ; in verd. Methylalkohol γ + sehr wenig β . Die verschiedenen Formen geben identische Derivate. — Cu-Salz der α -Form. $\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$. Aus α - oder β -Verb. in A. mit Kupferacetat. Grüne Blättchen aus Bzl., F. 220 — 221° , ll. in h. A. Gibt mit FeCl_3 weinrote Färbung.

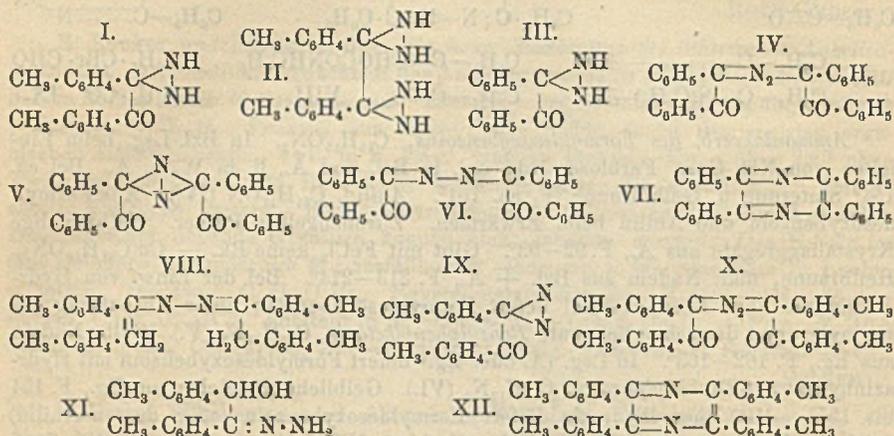
Bezüglich der genauen Angaben über die Umlagerung der Formyl-desoxybenzoin in Lösungsmitteln muß auf das Original verwiesen werden. Hier gehen die Vff. auch auf den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtszustand desmotroper Formen und dem Dissoziationsvermögen, bezw. der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ein.



Ammoniakverb. des Formyl-desoxybenzoin, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. In Bzl.-Lsg. beim Einleiten von NH_3 -Gas. Farbloser Nd., unl. in Bzl. und Ä., ll. in W. u. A. Bei ca. 154° Sinterung u. Gelbfärbung, F. ca. 161° . *Anilid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$ (IV.). Aus Formyl-desoxybenzoin und Anilin beim Erwärmen. Zitronengelbes Pulver. Halbkugelige Krystallaggregate aus A., F. $92-93^\circ$. Gibt mit FeCl_3 keine Rk. — $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON})_2$. Hellbraune, mkr. Nadeln aus Bzl. + A., F. $213-214^\circ$. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel liefert Formyl-desoxybenzoin unter Abspaltung der Formylgruppe das schon bekannte *Benzylphenylketazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (V.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. $162-163^\circ$. In Lsg. (A. oder Eg.) liefert Formyl-desoxybenzoin mit Hydrazinhydrat *3,4-Diphenylpyrazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (VI.). Gelbliche Nadelchen aus Eg., F. 154 bis 155° . Mit Phenylhydrazin liefert Formyl-desoxybenzoin (oder dessen Anilid) *1,4,5-Triphenylpyrazol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (VII.). Farblose Nadelchen aus Eg., F. $210-211^\circ$. Analog entsteht mit p-Bromphenylhydrazin *1,p-Bromphenyl-4,5-triphenylpyrazol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ (analog VII.). Farblose Kryställchen aus A., F. $182-183^\circ$. Mit Benzoldiazoniumchlorid liefert Formyl-desoxybenzoin unter Abspaltung der Formylgruppe *Benzilmonophenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (VIII.). Aus Formyl-desoxybenzoin und Phenylisocyanat. Farblose Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 129 bis 130° , ll. in A., FeCl_3 gibt keine Rk. — *Benzoyloxymethylen-desoxybenzoin* (*Benzoylverb. des Formyl-desoxybenzoin*), $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (analog I.). Farblose, mkr. Prismen aus Bzl., F. $105-106^\circ$. — *p-Nitrobenzoyloxymethylen-desoxybenzoin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Analog mit p-Nitrobenzoylchlorid. Hellgelbe, feine Nadeln aus A., F. $118-119^\circ$. — *Formylbromdesoxybenzoin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ (IX.). Aus Formyl-desoxybenzoin in Eg. mit Brom. Krystalle aus PAe., F. $60-61^\circ$. (LIEBIGS Ann. 379. 229—61. 24/2. [17/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Theodor Curtius und Richard Kastner, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone*. Die Einw. von Hydrazinhydrat auf p-Tolil verläuft ebenso wie die schon vor längerer Zeit von CURTIUS u. BLUMER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 44. 168; C. 91. II. 624) untersuchte Einw. auf Benzil. Es entsteht zunächst *Hydrazip-tolil* (I.) u. bei längerer Einw. eines Überschusses *Bishydrazip-tolil* (II.). Es wurde dann die Einw. von konz. H_2SO_4 auf *Hydrazimethylenverb.* untersucht. Während die gewöhnlichen Ketohydrazone in Hydrazin u. Ketone zerfallen, bilden die Hydrazimethylenverb. unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin aus 2 Mol. das zugehörige *Ketazin*, das unter diesen Bedingungen teilweise, bei längerer Einw. vollständig in Hydrazin und Diketon zerfällt. So entsteht aus *Hydrazibenzil* (III.) zunächst *Bisbenzylketazin* (IV.). Da für letztere Verb., die auch beim Zusammenschmelzen von Hydrazibenzil und Benzil entsteht, zunächst die Konstitution V.

wahrscheinlich, dasselbe aber identisch mit dem aus Benzoinhydrazin entstehenden *Bisbenzylketazin* (CURTIUS, BLUMER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 122. 132) ist, für das man die Konstitution VI. annehmen muß, tritt offenbar bei einer der beiden Bildungsreaktionen eine Umlagerung der Gruppe CN_2C ein. Die bei der Ketazinbildung aus Benzoinhydrazin hauptsächlich entstehende sauerstofffreie Verbindung $C_{28}H_{30}N_2$ hat nicht die von CURTIUS u. BLUMER (l. c.) angenommene Konstitution, sondern erwies sich als identisch mit *Tetraphenylpyrazin* (*Amaron*) (VII.). Ganz analoge Verhältnisse ergaben sich auch in der Toluilreihe. Sowohl aus *Hydrazi-p-tolil*, als auch aus *p-Toluoinhydrazin* wurde das gleiche *Bis-p-tolilketazin* und aus dem *p-Toluoinhydrazin* daneben das noch unbekannte *Tetra-p-tolylpyrazin* erhalten.



Experimentelles. *Hydrazi-p-tolil* (*p-Tolyl-p-toluoylhydrazimethylen*), $C_{16}H_{16}O_2$ (I.). Aus 9 g *p-Tolil* und 2,5 g Hydrazinhydrat in A. bei kurzem Erhitzen. Farblose Nadelchen. F. 139—140°; sl. in h. A., Bzl. und Ä. Liefert beim Erhitzen im Vakuum *Desoxy-p-toluoil*, $C_{16}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle aus A. F. 102°. Kp_{10} 202—210°. — *Bis-p-toluyll-p-tolylazimethylen*, $C_{28}H_{30}N_2$ (VIII.). Aus *Desoxy-p-toluoil* u. Hydrazinhydrat beim Erhitzen. Gelbe Nadelchen. F. 155 bis 156°. Beim Schütteln mit Quecksilberoxyd und Benzol liefert *Hydrazi-p-tolil Azo-p-tolil* (*p-Tolyl-p-toluoylazomethylen*), $C_{16}H_{14}ON_2$ (IX.). Rote Krystalle aus Ä. F. 84°; ll. in A. und Ä. Zers. sich allmählich. Mit HCl, Jod oder Brom tritt Stickstoffentw. und Entfärbung ein. Im letzteren Falle entsteht *Dibromdesoxy-p-toluoil*, $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Fast farblose Blättchen aus Ä. F. 120°. — *Bishydrazi-p-tolil* (*Di-p-tolylbishydrazimethylen*), $C_{16}H_{18}N_4$ (II.). Aus 2 g *p-Tolil* und 1 g Hydrazinhydrat bei 100° (24 Stdn.). Weiße Nadeln aus A. F. 137°; ll. in Ä., Bzl., Eg., zwl. in k. A. Liefert beim Stehen mit Bzl. und Quecksilberoxyd *p-Dimethyltolan*, $C_{16}H_{14} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Farblose Nadeln aus A. F. 136°.

Bisbenzylketazin (*Bisbenzoylphenylazimethylen*), $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (V. oder VI.). Aus Hydrazibenzil und k. konz. H_2SO_4 oder aus Hydrazibenzil und Benzil bei 200°. Krystalle aus Bzl. F. 202°; swl. in k. A. und in Ä., ll. in h. Bzl. und Eg. Zerfällt mit Mineralsäuren oder Laugen allmählich in Benzil und Hydrazin. — *Di-phenylmethylenhydrazin* zerfällt beim Lösen in k. konz. H_2SO_4 sofort in Benzophenon und Hydrazin.

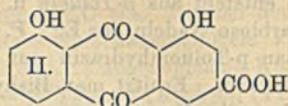
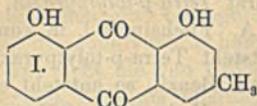
Bis-p-tolilketazin, $C_{28}H_{30}O_2N_2$ (X.). Aus *Hydrazi-p-tolil* und konz. H_2SO_4 oder aus *Hydrazi-p-tolil* u. *p-Tolil* bei 180° oder aus *p-Toluoinhydrazin* (s. unten) beim Erhitzen. Gelbe, körnige Krystalle aus Bzl. F. 248°. Zerfällt mit konz. H_2SO_4

allmählich in Hydrazin und *p*-Tolil. — *p*-Toluoinhydrazin, $C_{10}H_{13}N_2O$ (XI.). Aus *p*-Toluoin und Hydrazinhydrat. Farblose Nadeln aus A. F. 147—148°; ll. in A. Schwachgelb l. in konz. H_2SO_4 . Die Farbe geht bald in Braunschwarz über. Außerdem entsteht aus *p*-Toluoin u. Hydrazinhydrat Tetra-*p*-tolylpyrazin, $C_{32}H_{23}N_2$ (XII.). Farblose Nadeln aus Eg. F. 287°; wl. in A. Fuchsinrot l. in konz. H_2SO_4 . Erhitzt man *p*-Toluoinhydrazin auf 185°, so entsteht Tetra-*p*-tolylpyrazin neben Bis-*p*-tolilketazin. Erhitzt man Bishydrazibenzil mit Benzil, so entsteht eine Verb. $C_{20}H_{16}ON_2$ (gelbe Krystalle aus A., F. 179°) u. eine Verb. $C_{30}H_{24}ON_4$ (gelbe Krystalle aus Bzl., unl. in A. F. 268°). Eine ähnliche Verb. vom F. 218° wird auch aus Bishydrazitolil mit Tolil erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 215—32. 18/2. 1911. [1900.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

O. Fischer und A. Sapper, Über α -Methylantracen. Es ist vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 280; C. 1910. II. 1138) gezeigt worden, daß das pyrogenetisch aus Ditolymethan u. Ditolylläthan entstehende Methylantracen β -Methylantracen ist. Dasselbe gilt für das technische, sowie für das aus Chrysarobin entstehende Methylantracen (s. folgendes Ref.). Für das α -Methylantracen hat BIRUKOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2438) eine Darstellungsmethode angegeben, nach der es aber, wie die Vff. fanden, äußerst schwierig ist, ein reines Prod. zu erhalten. Als ein sehr viel besseres Verf. erwies sich die Zinkstaubdestillation des 1,4-Methylchloranthrachinons. Das so erhaltene reine α -Methylantracen, $C_{15}H_{12}$, bildet weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 85—86°. Grünlichgelb l. in konz. H_2SO_4 . Pikrat. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 113—115°. Zers. sich an feuchter Luft. — α -Methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_2$. Aus α -Methylantracen durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. Gelbliche Nadelbüschel aus A., F. 170—171°. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge rote Anthrachinonrk. Färbt sich am Licht rot; sil. in Bzl. Liefert bei der Zinkstaubdestillation wieder α -Methylantracen. — 1-Anthrachinoncarbonsäure, $C_{15}H_8O_4$. Aus α -Methylantrachinon mit HNO_3 bei 160° unter Druck. Irisierende, gelbe Säulen aus verd. A., F. 293 bis 294° unter CO_2 -Abspaltung. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . — 1,4-Chlormethylantracen, $C_{15}H_{11}Cl$. Aus 1,4-Chlormethylantrachinon beim Kochen mit Zinkstaub u. Ammoniak. Fast farblose Prismen aus verd. A., F. 112°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer W. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . Destilliert über glühenden Zinkstaub meist unzers. — 1,4-Methoxymethylantrachinon, $C_{16}H_{15}O_3$. Aus 1,4-Chlormethylantrachinon mit methylalkoh. KOH bei 100° unter Druck. Goldgelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 128°, ll. in Ä., Bzl. und h. A. Orangefarben l. in konz. H_2SO_4 . Wird am Licht dunkelrotgelb. Liefert beim Erhitzen mit Eg. und konz. Salzsäure unter Druck das schon bekannte 1,4-Oxymethylantrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 175—176°. — 1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure, $C_{15}H_7O_4Cl$. Aus 1,4-Chlormethylantrachinon mit rauchender H_2SO_4 bei 120°. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 222—223°. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub u. Ammoniak 1-Anthracen-carbonsäure, $C_{15}H_{10}O_2$. Hellgelbe Nadeln aus A. Substanz unzers., F. 245°. Die Lsgg. in A., Eg. und Essigester fluorescieren blau. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 201—8. 18/2. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

O. Fischer, F. Falco und H. Gross, Beitrag zur Kenntnis der Chrysophansäure. Die Vff. haben gefunden, daß die aus entmethyliertem Chrysarobin dargestellte Chrysophansäure Frangulaemodin enthält. Dies bestätigt den Befund von OESTERLE und JOHANN (Arch. der Pharm. 248. 476; C. 1910. II. 1660), daß die Begleitsubstanz der Chrysophansäure der Monomethyläther des Frangulaemodins ist. Das Chrysarobin enthält also neben Dioxymethylantrachinon ein hydriertes Monomethyltrioxyanthrachinon. Nachdem jetzt die Eigenschaften des reinen α -Methyl-

anthracens bekannt sind (s. vorsteh. Ref.) kann mit Bestimmtheit gesagt werden, daß *Chrysarobin*, *Chrysophansäure*, *Frangulaemodin*, *Aloeemodin*, sowie *Barbaloin* u. seine Abkömmlinge nicht Derivate des α -, sondern des β -Methylanthracens sind.



Chrysophanhydranthron aus *Chrysarobin* mit Jodwasserstoff liefert bei der Zinkstaubdestillation β -Methylanthracen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das *Chrysophanhydranthron* *Chrysophansäure* neben 2–10% *Frangulaemodin*. *Chrysophansäure*. Goldgelbe Blättchen mit Eg., F. 194–196°. — *Diäcetylverb.*, $C_{19}H_{14}O_6$. Gelbliche Blättchen aus Eg., F. 208°. — *Frangulaemodin*, $C_{15}H_{10}O_6$. Orangerote Nadeln aus Bzl. + A., F. 254–255°. — *Trimethyläther*, $C_{18}H_{10}O_6$. Hellgelbe Nadeln aus Essigester, F. 225°. Die vorher erwähnte *Diäcetylchrysophansäure* liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Diäcetylrhein*, $C_{19}H_{12}O_6$. Citronengelbe Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 246° unter Zers. Daraus entstand durch Verseifung *Rhein*, $C_{15}H_8O_6$. Rötlichgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 314–315°. Nach den bisherigen Ergebnissen ist *Chrysophansäure* wahrscheinlich 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon (I.) und *Rhein* 1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure (II.) obwohl es bisher noch nicht gelungen ist, aus *Rhein* durch CO_2 -Abspaltung *Chryszazin* zu erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 208–14. 18/2. 1911. [13/12. 1910.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Gabriel Bertrand und G. Weisweiler, *Über die Konstitution der Vicianose und des Vicianins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 147–49. 20/2. — C. 1911. I. 25.)

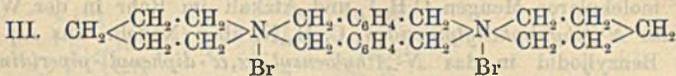
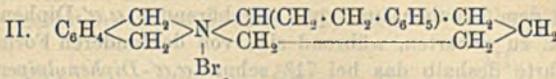
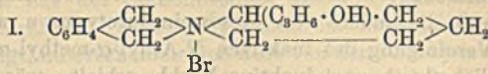
DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und F. Rogoziński, *Über das Hämoglobin als Peroxydase*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 149–52. 20/2. — C. 1911. I. 737.)

DÜSTERBEHN.

M. Scholtz, *Über die Asymmetrie des Systems Na_2bcd* . Um zu dem vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2121; C. 1910. II. 660) beschriebenen Fall von Stereoisomerie, der bei dem *o*-Xylylenmethylphenylpiperidiniumbromid durch die Asymmetrie des Systems Na_2bcd hervorgerufen wird, analoge Fälle aufzufinden, hat Vf. zunächst das schon früher (Arch. der Pharm. 237. 209; C. 99. I. 1246) beschriebene *o*-Xylylenconiiniumbromid noch einmal dargestellt, aber ebenso wie früher dabei nicht das Auftreten zweier verschiedener Verbb. beobachtet. Auch bei den Verbb. I. und II., die eine geeignete Atomkonstellation zeigen, wurde nur das Auftreten einer Form beobachtet. Sodann hat Vf. die aus den Xylylendipiperididen u. den Xylylenbromiden entstehenden Ammoniumbromide untersucht, und zwar folgende Kombinationen 1. *o*-Xylylendipiperidid + *m*-Xylylenbromid, 2. die entsprechende *m*- + der entsprechenden *o*-Verb. 3. *o*- + *p*-, 4. *p*- + *o*-, 5. *m*- + *p*-, 6. *p*- + *m*- und 7. *p*- + *p*-Verb. Sämtliche 7 Verbb. haben die Formel III., in der nur, je nach Anwendung der *o*-, *m*- oder *p*-Verbb. die Stellung der Seitenketten verschieden ist. Die Kombination 7 entspricht der Formel Na_2b_2c , alle anderen dagegen gehören dem System Na_2bcd an. Im Falle des Ausbleibens der Stereoisomerie müssen die Kombinationen 1. u. 2. zu identischen Prodd. führen, desgl. 3. u. 4., sowie 5. u. 6.; dies traf zu bei allen, außer den Kombinationen 5. u. 6., welche zwei stereoisomere Verbb. lieferten. — Die Eigenschaften der Diammoniumbromide, die durch Mischen äquivalenter Mengen Xylylendipiperidid und Xylylenbromid in Chlf. dargestellt werden, sind sich sehr ähnlich; alle sind in W. sl., unl. in Ä., Aceton u. Essigäther. Ihr Bromgehalt läßt sich nicht durch Titration feststellen, da er dabei stets

um 1—2% zu niedrig gefunden wird; vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß die Vereinigung der beiden Verb. nicht vollständig ist, sondern daß bei einem Bruchteil der Substanz das eine N-Atom noch in dreiwertigem Zustande u. folglich die entsprechende Menge Br nicht ionisierbar ist; die Verschiedenheit der beiden als Stereoisomere angesprochenen Verb. ist aber keinesfalls hierauf zurückzuführen.



p-Xylylendipiperidid, $\text{C}_6\text{H}_{10} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_{10}$, schm., aus A. umkrystallisiert, bei 90° und ist praktisch unl. in W. (vgl. MANOUKIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2086; C. 1901. II. 407). — *p*-Xylylendipiperidid + *m*-Xylylenbromid gibt die *m*-Xylylen-*p*-xylylendipiperidiniumbromide, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2$ (III.); das eine als α -Verb. bezeichnete ist ll. in h. A., mikroskristallinisches Pulver, F. 215° unter starkem Aufblähen; bei höherem Erhitzen erstarrt es allmählich u. unter B. von bromwasserstoffsäurem *p*-Xylylendipiperidid und einem N-freien, unl. Körper. Das andere nur in geringer Menge erhaltene Dibromid, die β -Verb., ist in A. und allen organischen Lösungsmitteln unl., dagegen ll. in W., körnig-kristallinisches Pulver vom F. 244°. Die Molekulargewichtsbest. gab bei beiden Verb. dieselben, aber erheblich kleinere Werte, als die berechneten, was bei der starken Neigung der Ammoniumbromide zur Dissoziation nicht überraschen kann. Die umgekehrte Kombination, *m*-Xylylenpiperidid + *p*-Xylylenbromid gibt dieselben Verb., die β -Verb. in etwas besserer Ausbeute; doch überwiegt auch die α -Verb. Spaltungsvers. mit Weinsäure und Bromcamphersulfosäure blieben bei beiden Verb. ohne Erfolg. Die durch feuchtes Silberoxyd erhaltenen Ammoniumhydroxyde reagieren stark alkal. und zers. sich beim Eindampfen ihrer Lsgg. Aus der α -Verb. erhält man folgende Salze: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$: F. 234° (Zers.); $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2(\text{AuCl}_4)_2$: F. 165°, zers. sich oberhalb 200° unter starkem Aufblähen; Pikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O}]_2$: F. 161—162°, zers. sich bei ca. 230° unter lebhaftem Aufschäumen. Salze der β -Verb.: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$: F. 248°; $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2(\text{AuCl}_4)_2$: F. 274° (Zers.); das Pikrat beginnt sich oberhalb 220° dunkel zu färben, ist bei 300° noch nicht geschm., bei höherem Erhitzen tritt plötzliche Verpuffung ein.

o-Xylylen-*m*-xylylendipiperidiniumbromid, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2$ (III.), B. aus der Kombination 1 oder 2; sandiges Pulver, aus A. + Ä., F. nicht sehr scharf bei 170—173° unter Aufschäumen; sll. in A. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$: F. 220° unter Zers. Pikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O}]_2$, F. 168—170°. — *o*-Xylylen-*p*-xylylendipiperidiniumbromid, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2$ (III.), B. aus der Kombination 3 oder 4; fällt aus Chlf. nicht aus, sondern wird durch Ä. gefällt; F. 165° unter starkem Aufblähen. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$: F. 225° unter Zers. Pikrat: F. 143—145°. — *Di-p*-xylylendipiperidiniumbromid, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Br}_2$ (III.), B. aus der Kombination 7; unl. in Chlf. und A., nur in W. ll., ist bei 310° noch nicht geschm. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$: zers. sich bei 234°. Pikrat: F. 241° unter Zers. — *o*-Xylylenconhydriniumbromid (I.), B. durch Kochen molekularer Mengen von Conhydrin, *o*-Xylylenbromid und Ätzkali in A.; ll. in W., Chlf., A., unl. in Ä. Das Platinsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2)\text{PtCl}_6$, bildet aus h. W. goldgelbe Würfel u. Oktaeder, F. 232° (Zers.). — *o*-Xylylen- α -stilbazoniumbromid (II.), B. aus molekularen Mengen von

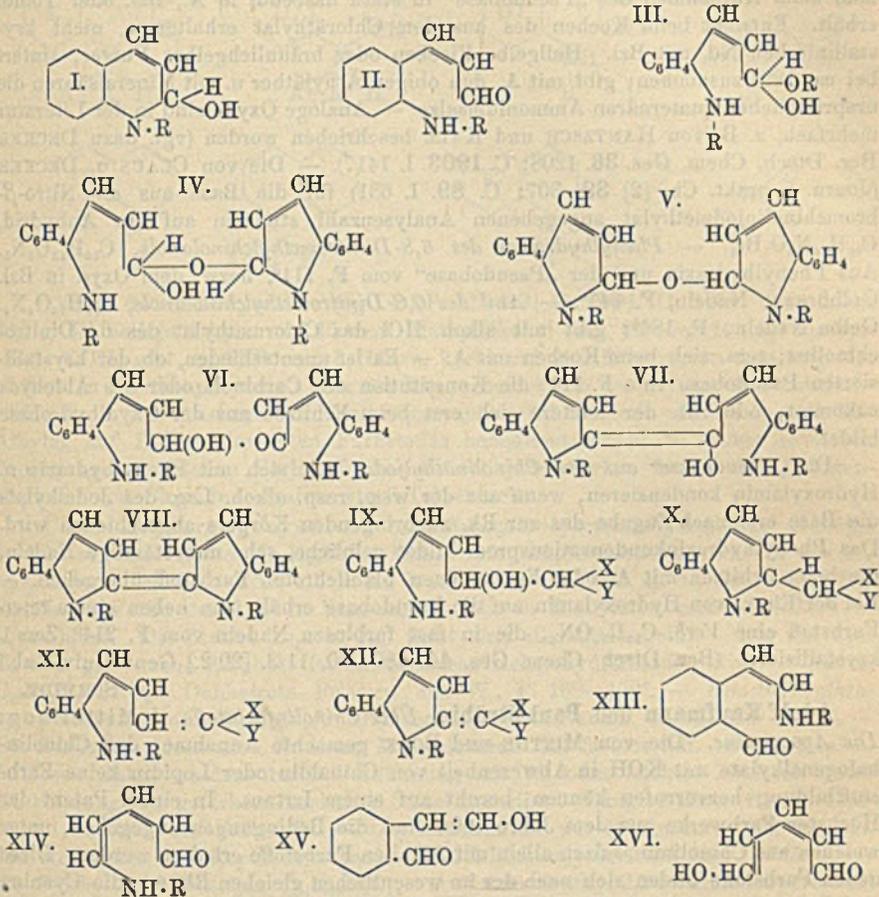
α -Stilbazolin, o-Xylylenbromid und Ätzkali in A. bei Siedetemp.; $(C_{21}H_{28}N)_2PtCl_6$: F. 132°, swl. in W.

Im Anschluß an diese Unterss. führte Vf. einen Vers. aus, der sich auf die Asymmetrie des Systems N a b c d e bezieht. Wie Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1616; C. 1901. II. 132) gezeigt hat, existiert das α, α' -Diphenylpiperidin in zwei inaktiven Formen, von denen die eine dem Traubensäuretypus angehören und spaltbar sein muß, die andere dem Mesoweinsäuretypus u. also nicht spaltbar ist. Da Vf. durch Vereinigung des inaktiven N-Äthyl- α -methyl- α' -phenylpiperidins mit Allyljodid kürzlich (l. c.) zwei inaktive Verb. erhielt, wäre dasselbe bei der Verwendung des dem Traubensäuretypus angehörenden α, α' -Diphenylpiperidins zu den gleichen Rkk. zu erwarten, während sich von der anderen Form nur eine Verb. ableitet. Vf. führte deshalb das bei 71° schm. α, α' -Diphenylpiperidin durch Erhitzen mit molekularen Mengen C_2H_5J und Ätzkali im Rohr in der Wasserbadkanone in das N-Äthyl-diphenylpiperidin, $C_{16}H_{22}N$, über (Nadeln, aus A., F. 83°) u. dieses mit Benzyljodid in das N-Äthylbenzyl- $[\alpha, \alpha'$ -diphenyl]-piperidiniumjodid, $C_{17}H_{23}N, C_7H_7J$; von dieser Verb. ließ sich nur eine Form beobachten, was für die Mesoform des angewandten Diphenylpiperidins spricht, ohne darüber eine sichere Entscheidung zu geben; das Ammoniumjodid bildet aus W. oder Chlf. + Ä. farblose Nadeln vom F. 261°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 480—88. 25/2. [13/2.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. pharmaz. Abt.)

BUSCH.

Adolf Kaufmann und Paul Strübin, *Zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen*. Die aus den Halogenalkylaten des Chinolins und ähnlicher Cyclaminbasen erhaltenen „Pseudoammoniumbasen“ werden von DECKER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 45. 161; C. 92. I. 711), sowie von HANTZSCH und KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3109; C. 1900. I. 102) als Oxydihydrobasen von der Zus. I. formuliert, während GADAMER (Arch. der Pharm. 243. 12; 246. 89; C. 1905. 988; 1908. I. 1559; vgl. REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3415; C. 1905. II. 1596) sie in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Formulierung von ROSER (LIEBIGS Ann. 272. 221; C. 93. I. 29) als Aldehydbasen von der Konstitution II. auffaßt. Die Vff. glauben nun nachweisen zu können, daß in der Chinolinreihe das aus der primären Ammoniumbase entstehende Carbinol I. sich allmählich in das isomere Aldehydamin II. umlagert. Diese sehr reaktionsfähige Substanz ist die Ursache für die B. der verschiedenartigsten Verb., die zum Teil bisher unbekannt waren, zum Teil nicht richtig gedeutet wurden. Die Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt. — Die Aldehydgruppe wird durch die Diazobenzolsulfosäurerk. diagnostiziert. Die gebräuchlichen „Carbonylreagenzien“, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Anilin, geben die entsprechenden Derivate. — Das Aldehydamin verbindet sich mit Alkoholen zu unbeständigen Additionsprodd. III., die unter Wasserabspaltung u. Ringschluß in die sogenannten „Alkoholate“ übergehen. So addiert sich die Oxydihydrobase I. an den Aldehyd und geht über die Verb. IV. in das bis jetzt als „Anhydrid“ oder „Chinolinalkyloxyd“ bezeichnete Dihydrochinoly-chinolanol (V.) über. — Der Zerfall des Aldehyds unter der Einw. von Alkalien in ein Oxydationsprod. (Säure) und ein Reduktionsprod. (Alkohol), die unter Wasserabspaltung in Chinolon und Dihydrochinolin übergehen, ist bekannt. — Zwei Moleküle des Aldehyds scheinen eine „Benzoinkondensation“ eingehen zu können. Es entstehen Farbbasen, die wahrscheinlich mit denjenigen der Apocyanine identisch sind. Ihre B. wird durch die Formel VI., VII. und VIII. erklärt. — Die Aldehydbase reagiert mit Verb., die eine reaktionsfähige Methyl-, bezw. Methylgruppe enthalten, unter Wasseraustritt. Es können hierbei aus dem aldolartigen Zwischenprodd. IX. Dihydrochinolinderivate X. neben ungesättigten Verb. mit offener Kohlenstoffkette XI. (Farbstoffe) entstehen. Die beiden letzteren Typen

geben bei der Oxydation Farbstoffe (XII.). Dieser Farbstoffklasse gehören die Cyanine, die Apocyanine und die Isocyanine vom Typus des Äthylrots (aus Gemischen von Chinolin u. Chinaldiniumbasen erhalten) an, während die Isocyanine aus Chinaldiniumbasen allein nach der Formel XI. zusammengesetzt sein dürften (vgl. dazu das folgende Ref.). Die Isochinolin- und Pyridinreihe zeigen die weitgehendste Analogie mit der Chinolinreihe. Die hier aus den Pseudobasen entstehenden Aldehyde (XIII., bezw. XIV.) sind im allgemeinen zu den oben angeführten Rkk. befähigt, unterscheiden sich aber von den Aldehyden aus Chinolinverbb. dadurch, daß sie vielfach Alkamin verlieren und in stickstofffreie Alkohole (bezw. deren isomere Aldehyde) von der Formel XV., bezw. XVI. übergehen.



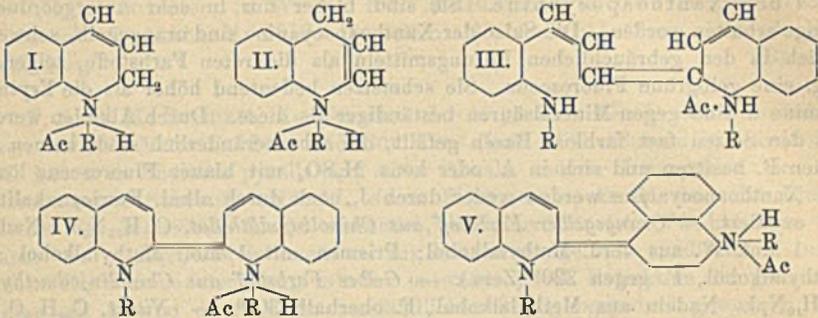
Eine wss. Lsg. von Chinolinjodmethylat trübt sich auf Zusatz von NaOH und scheidet nach einiger Zeit das von LA COSTE und von HANTZSCH und KALB beobachtete Methylchinolinoxyd ab. Weder der intermediär entstehende o-Methylaminozimtaldehyd, noch die Oxydhydrobase lassen sich isolieren. Ersterer wird dadurch nachgewiesen, daß die Lsg. mit schwach alkal. Diazobenzolsulfosäurelsg. die für die Aldehydgruppe charakteristische rotviolette Färbung gibt. Dieselbe Farbenrk. zeigen die „Pseudoammoniumbasen“ aus Halogenalkylaten des Isochinolins, Akridins, Pyridins. — 6,8-Dinitrochinolin (KAUFMANN, HÜSSY, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 41. 1735; C. 1908. II. 71). *Chlormethylat*. Aus dem Sulfat, das man aus Dinitrochinolin und Dimethylsulfat erhält, mittels NaCl. Bräunlichgelbe Kristalle aus A., F. 203° (Zers.). — *6,8-Dinitromethylchinolanol*. Aus dem Chlormethylat durch kaustische Alkalien, NH₃ oder Soda. Gelbe Tafeln aus Chlf., F. 114°; löst sich in Ä., Bzl., Chlf., wenn es im Entstehungszustande sofort aus der wss. Lsg. aufgeschüttelt wird. Gibt beim Aufkochen mit Alkoholen die entsprechenden „Alkoholate“. — *Methyläther*. F. 110°. — *Äthyläther*. Hellgelbe Nadeln, sintern bei ca. 124° zusammen. — Das *1-Methyl-6,8-dinitro-2-chinolon* von DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1152; C. 1905. I. 1166) konnte nicht wiedererhalten werden. — *Dinitromethylchinolinoxyd*, C₂₀H₁₆O₉N₆. Scheidet sich aus den Lsgg. aus, die man beim Aufnehmen der „Pseudobase“ in statu nascendi in Ä., Bzl. oder Toluol erhält. Entsteht beim Kochen des aus dem Chloräthylat erhaltenen, nicht krystallinischen Nd. mit Bzl. Hellgelbe Flocken oder bräunlichgelbes Pulver, sintert bei ca. 190° zusammen; gibt mit A. den obigen Äthyläther u. mit Mineralsäuren die ursprünglichen quaternären Ammoniumsalze. — Analoge Oxyde sind in der Literatur mehrfach, z. B. von HANTZSCH und KALB beschrieben worden (vgl. dazu DECKER Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1208; C. 1903. I. 1417). — Die von CLAUS u. DECKER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 307; C. 89. I. 631) für die Base aus *ana-Nitro-β-bromchinolinjodmethylat* angegebenen Analysenzahl stimmen auf ein Anhydrid, C₂₀H₁₆N₄O₅Br₂. — *Phenylhydrazon des 6,8-Dinitromethylchinolanols*, C₁₆H₁₅O₄N₅. Aus Phenylhydrazin und der „Pseudobase“ vom F. 114°, bzw. dem Oxyd in Bzl. Gelbbraune Nadeln, F. 141°. — *Anil des 6,8-Dinitromethylchinolanols*, C₁₆H₁₄O₄N₄. Gelbe Nadeln, F. 186°; gibt mit alkoh. HCl das Chlormethylat des 6,8-Dinitrochinolins; zers. sich beim Kochen mit A. — Es ist unentschieden, ob der krystallisierten Pseudobase vom F. 114° die Konstitution des Carbinols oder des Aldehyds zukommt, oder ob der letztere sich erst beim Erhitzen aus der Oxydhydrobase bildet.

Die „Pseudobase“ aus dem *Chinolinäthyljodid* läßt sich mit Phenylhydrazin u. Hydroxylamin kondensieren, wenn aus der wss., resp. alkoh. Lsg. des Jodalkylats die Base erst nach Zugabe des zur Rk. zu bringenden Körpers abgeschieden wird. Das Phenylhydrazinkondensationsprod. bildet gelbliche, sehr unbeständige Nadeln, die beim Erhitzen mit A. oder Eg. in einen bläulichroten Farbstoff übergehen. — Bei der Einw. von Hydroxylamin auf die Pseudobase erhält man neben einem roten Farbstoff eine *Verb.* C₂₂H₂₅ON₃, die in fast farblosen Nadeln vom F. 214° (Zers.) krystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 680—90. 11/3. [20/2.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Adolf Kaufmann und Paul Strübin, *Über Chinolinfarbstoffe*. I. Mitteilung: *Die Apocyanine*. Die von METHE und BOOK gemachte Annahme, daß Chinolinhalogenalkylate mit KOH in Abwesenheit von Chinaldin oder Lepidin keine Farbstoffbildung hervorrufen können, beruht auf einem Irrtum. In einem Patent der Höchster Farbwerke aus dem Jahre 1904 sind die Bedingungen angegeben, unter welchen aus Chinoliniumsalzen allein mit Alkalien Farbstoffe erhalten werden. Diese neuen Farbstoffe bilden sich nach der im wesentlichen gleichen Rk. wie die Cyanine und Isocyanine und werden als *Apocyanine* bezeichnet, wobei die roten *Erythroapocyanine* von den gleichzeitig entstehenden, mehr gelb gefärbten *Xanthoapocyaninen* unterschieden werden. Die Apocyanine unterscheiden sich von den Cyaninen und Isocyaninen dadurch, daß ihre wss. Lsg. durch Mineralsäuren nicht momentan entfärbt wird. — Bedingung für die Apocyaninbildung ist die Verwendung einer für die vollständige Zers. des Chinoliniumsalzes unzureichenden Alkalimenge. Die Farbstoffbildung wird unter Berücksichtigung des im vorhergehenden Ref. gesagten in der Weise erklärt. Unter den obigen Bedingungen bleibt neben dem sich bildenden o-Alkylaminozimaldehyd, R·NH·C₆H₄·CH : CH·

CHO, unverändertes Chinoliniumsalz in Lsg. Indem nun das wenig beständige Zimtaldehydderivat in ein Chinolinderivat übergeht, wird Wasserstoff frei, der das unveränderte quaternäre Salz in eine 1,2-Dihydro- und eine 1,4-Dihydrochinolinverb. (I. u. II.) überführt. Diese dürften sich mit dem Alkylaminozimtaldehyd zunächst zu Farbstoffen mit offener Kette (nach Formel III.) kondensieren, welche dann durch Autoxydation in die Apocyanine übergehen. Für die Erythroapocyanine würde sich die Formel IV. und für die Xanthoapocyanine die Formel V., letztere mit allem Vorbehalt, ergeben.



Darst. der Apocyanine (vgl. DRP. 154448; C. 1904. II. 967). Man kocht 28,5 g Chinolinjodäthylat in 15 cem Methylalkohol mit 28 cem 10%ig. methylalkoh. KOH, gibt ca. 150^o cem A. hinzu, kocht auf und filtriert von dem ungelöst bleibenden Xanthoapocyanin. Aus der Lsg. scheidet sich der Erythroapocyaninfarbstoff aus. — Die Ausbeute an Xanthoapocyanin wird in absol.-alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat auf Kosten des roten Farbstoffes bedeutend erhöht. — Unter denselben Bedingungen entstehen Farbstoffe aus Chinolinjodmethylat, ferner den Halogenalkylaten von Chinolinderivaten wie 6-Toluchinolin.

Über Erythroapocyanine. *Diäthylerythroapocyaninhydrojodid*, *Diäthyl-2,2-bichinolenhydrojodid*, C₂₂H₂₂N₂J. Dunkelrote, kupferglänzende Nadeln aus A., zers. sich bei ca. 210–220^o, sll. in A., l. in Chlf. u. W., unl. in Ä., Bzl., CS₂. Die carminrote Farbe der Lsg. in Nitrobenzol geht in Blauviolett und schließlich in Braun über. Die braune Lsg. in Eg. färbt sich allmählich gelb. — Die aus dem HJ-Salz gewonnene Farbbase ist ein braunes, leicht oxydierbares Pulver. — *Nitrat*, C₂₂H₂₂N₂·HNO₃. Dunkelrote Prismen aus W., F. 169–170^o. — *Dimethylerythroapocyaninhydrojodid*, C₂₀H₁₉N₂J. Glänzende, tiefrote Nadeln, F. ca. 238^o (Zers.). — Die Farbstoffe lösen sich in konz. Mineralsäuren fast farblos auf. Die neutralen, farblosen Salze werden durch Verdünnung mit W. oder leichtes Erhitzen unter Rückbildung der gefärbten basischen Salze dissoziiert. Längere Einw. von Mineralsäuren zerstört die Farbstoffe. — Oxydationsmittel wie Pikrinsäure, Chromatls., Jod etc. führen die Erythroapocyanine in 2,2-Bichinolyderivate über. — *Dipikrat des Diäthyl-2,2-bichinolyls*, C₃₄H₂₈N₈O₁₄. Aus dem Diäthyl-2,2-bichinolenhydrojodid mittels Pikrinsäurelösung. Gelbe Nadeln, F. 186^o. — *Diäthylbichinolylochomat*, (C₂₂H₂₂N₂)₂Cr₂O₇. Aus dem Diäthylbichinolenhydrochlorid mittels Na₂Cr₂O₇. Gelbrote Nadeln aus W., wird bei 190^o schwarz, schm. bei 210^o (Zers.). — *2,2-Bichinolyldijodäthylat*, C₂₂H₂₂N₂J₂ + H₂O. Neben dem in wss. A. weniger l. Perjodid aus Diäthyl-2,2-bichinolenhydrojodid u. J in A. Citronengelbe Nadeln aus verd. A., F. 198^o; ll. in A., sll. in W.; gibt mit alkoh. Pikrinsäurelsg. das obige Dipikrat. Mit KOH entsteht in wss. Lsg. ein gelbroter Nd., der beim Stehen u. besonders in Ggw. eines Oxydationsmittels fast farblos wird und identisch mit dem unten beschriebenen Bichinolyldion (?) ist. — *Perjodid*, C₂₂H₂₂N₂J₇. Dunkelbraunrotes Krystallpulver,

F. 152° (Zers.). — *Perbromid*, $C_{22}H_{22}N_2Br_6J$. Aus dem Diäthylbichinolenjodhydrat u. Br in Chlf. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 197—199°. — *Verb.* $C_{22}H_{20}O_2N_2$ [N,N-Diäthyl-2,2-bichinolyldion-(4,4) (?)]. Aus dem Diäthylbichinolenhydrochlorid in W. mittels alkal. Ferricyankaliumlsg. oder durch Oxydation des Bichinolyldijodäthylats. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 176°, fast unl. in sd. W., l. in Lg. + Ä., sl. in A., Bzl. und Chlf., l. in verd. HCl; wird durch HNO_3 nitriert. — Pt-Salz, F. ca. 196—197°. — *Verb.* $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Aus Dimethylbichinolinhydrochlorid mittels alkal. Ferricyankaliumlsg. Gelbliche, rhomboedrische Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 243°.

Über Xanthoapocyanine. Sie sind bisher nur in sehr untergeordneter Menge erhalten worden. Die Salze der Xanthoapocyanine sind orangefelb, schwerer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als die roten Farbstoffe, zeigen in Lsg. eine gelbgrüne Fluorescenz. Sie schmelzen bedeutend höher als die Erythrocyanine u. sind gegen Mineralsäuren beständiger als diese. Durch Alkalien werden aus den Salzen fast farblose Basen gefällt, die sehr veränderlich sind, keinen genauen F. besitzen und sich in A. oder konz. H_2SO_4 durch blauer Fluorescenz lösen. Die Xanthoapocyanine werden weder durch J, noch durch alkal. Ferricyankaliumlsg. oxydiert. — *Orangegeleber Farbstoff aus Chinolinjodäthylat*, $C_{22}H_{23}N_2J$. Nadeln mit 1 Mol. W. aus verd. Methylalkohol; Prismen mit 1 Mol. Methylalkohol aus Methylalkohol, F. gegen 320° (Zers.). — *Gelber Farbstoff aus Chinolinjodmethylat*, $C_{20}H_{16}N_2J$. Nadeln aus Methylalkohol, F. oberhalb 300°. — *Nitrat*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Orangegelbe Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 690—701. 11/3. [25/2.] Genf. Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Theodor Curtius und Hartwig Franzen, *Aldehyde aus grünen Pflanzenteilen*. 1. Mitteilung: *Über α, β -Hexylenaldehyd*. CURTIUS u. REINKE (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 15. 201; C. 97. II. 364) vermuteten nach der Unters. von Wasserdampfdestillaten von Pflanzen, daß in diesen Destillaten nach einem hochschm. Kondensationsprod. mit Nitrobenzhydrazid ein Aldehydalkohol des Benzols enthalten sei. REINKE (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 17. 7) hat noch die Kondensationsprodd. mit m-Nitrobenzhydrazid aus den Destillaten von *Acer pseudoplatanus*, *Syringa vulgaris*, *Aegopodium podagraria*, *Polygonum sacchalinense*, *Ulmus campestris*, *Fagus sylvatica*, *Salix alba*, *Sambucus nigra*, *Blutbuche*, *Carpinus betulus*, *Alnus incana*, *Robina pseudacacia*, *Fraxinus excelsior*, *Castanea vesca* u. *Vinca minor* hergestellt. Durch Dest. großer Blättermengen der Hainbuche und Verarbeitung des Destillates ließ sich jetzt feststellen, daß der *Blätteraldehyd der α, β -Hexylenaldehyd*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$, ist. Derselbe Aldehyd findet sich im Bergahorn, in der Akazie, Pappel, Wein, Edelkastanie, Eiche (Traubeneiche), Adlerfarn, Holunder, Lupine, Schwarzerle, Walnuß und Haselnuß. In einigen Pflanzenarten (z. B. in der Roßkastanie und Linde) scheint neben diesem Aldehyd noch ein zweiter, schwerer, flüchtiger Aldehyd vorhanden zu sein. *Der α, β -Hexylenaldehyd dürfte in allen Pflanzen vorkommen, welche Chlorophyll enthalten* und große Bedeutung haben. Er enthält das gleiche Kohlenstoffskelett wie die Glucose; beide Körper enthalten die Aldehydgruppe; höchst wahrscheinlich stehen beide auch in genetischem Zusammenhang. In der Tat bilden sich bei der Kondensation von Formaldehyd bei Ggw. von $Pb(OH)_2$ neben Zucker auch mit Wasserdampf flüchtige Aldehyde; stechend riechende Dämpfe enthalten vielleicht Acrolein.

α, β -Hexylenaldehyd-m-nitrobenzhydrazid, $C_{15}H_{16}O_3N_3 = CH_3(CH_2)_2 \cdot CH : CH \cdot CH : NNH \cdot COC_6H_4NO_2$; aus dem Wasserdampfdestillat von zerhackten Hainbuchenblättern und einer h. alkoh. m-Nitrobenzhydrazidlsg.; schwachgelbe Nadeln (aus

95%ig. A.); sintern bei 160°; F. 167—168°; bildet mit Bzl. leicht übersättigte Lsgg.; 2 g l. sich in 100 cem sd. Bzl. — α, β -Hexylenaldehydbenzhydrazid, $C_{13}H_{16}ON_2$; farblose, blätterige Krystalle (aus sd. Bzl. u. Lg.); F. 112—113°; gibt mit verd. H_2SO_4 freien α, β -Hexylenaldehyd, $C_6H_{10}O$; farbloses, eigentümlich scharf riechendes Öl; Kp.₁₇ 47—48° unter geringer Zers. oder Polymerisation; D.¹⁹₄ 0,8513; D.⁰ 0,8684; verflüchtigt sich zum Teil beim Destillieren mit Ä.; gibt mit A., $AgNO_3$ u. $NaOH$ α, β -Hexylenensäure, $C_6H_{10}O_2 = CH_3CH_2CH_2CH:CH \cdot CO_2H$; farblose, flache Nadeln (aus P.Ae.); F. 32—33°; siedet bei 118° (19 mm) unter Zers. oder Umlagerung. — $Ag \cdot C_6H_9O_2$; farbloser, in W. wl. Nd. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 20. Abhandl. 1910. 13 Seiten. [30/7.* 1910.] Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

F. Alex. McDermott, *Luciferescein, das in gewissen Leuchtinsekten vorhandene fluorescierende Material*. IVES und COBLENTZ (Bull. of the Bureau of Standards 6. 321) haben in *Photinus pyralis* und einer Anzahl anderer Lampyriden eine blau fluorescierende Substanz entdeckt, deren Fluoreszenzspektrum dem des Lichtes, welches das betreffende Insekt aussendet, komplementär ist. Vf. hat diese Substanz, die er *Luciferescein* nennt — aus Materialmangel nur qualitativ —, untersucht. Die verwendeten Lsgg. wurden entweder durch Extraktion der ganzen Insekten mit A. und durch einen umständlichen Reinigungsprozeß gewonnen, oder besser, indem man die Gefäße, in denen die Insekten gesammelt sind, mit absol. A. auswäscht. Hierbei löst der A. aus einem von den Tieren ausgeschiedenen festen Sekret das Luciferescein. Die Lsg. ist farblos und fluoresciert stark blau. Beim Verdampfen erhält man eine amorphe farblose oder schwach gelbliche Substanz, die sich über 100° zers. und nur sehr wenig Asche enthält.

Die alkoh. Lsg., die Vf. als ziemlich rein betrachtet, gibt mit H_2PtCl_6 keinen Nd. Bleiacetat gibt erst nach dem Kochen einen geringen Nd., das Filtrat fluoresciert, $HgCl_2$ gibt nach Kochen einen gelben Nd., die Fl. fluoresciert nicht, ebenso nach Fällung durch $AgNO_3$ (braun). Magnesiummischung erzeugt einen Nd., jedoch bleibt die Fluoreszenz im Filtrate. Ammoniummolybdat gibt schwache Opaleszenz, doch fluoresciert das Filtrat, Urannitrat, $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Pikrinsäure u. Jod geben keine Ndd. 1%ig. Osmiumsäure ruft schwache Opaleszenz hervor, beim Erhitzen Dunkelung. $(NH_4)_2SO_4$ gibt keinen Nd. $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt einen dichten, cremefarbenen Nd., die Fluoreszenz verschwindet. 3%ig. Phosphorwolframsäure: schwache Opaleszenz; 3%ig. Phosphormolybdänsäure: cremefarbener öliger Nd., unl. in Ä. Alkal. $CuSO_4$ -Lsg.: weißer Nd. Luciferescein gibt die Murexidprobe nicht.

Das beim Verdampfen der alkoh. Lsg. des Sekretextraktes hinterbleibende Luciferescein löst sich unter B. fluorescierender Lsgg. in W., A., Amylalkohol, Glykol, weniger l. in Ä., wl. in Pyridin, unl. in CCl_4 , Bzl., Aceton, Chlf. Glycerin gibt unter langsamer Rk. eine gelbe Lsg., konz. H_2SO_4 l. unter Rotfärbung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 410—16. März. U.S. Public Health and Marine Hosp. Service. Division of Chem. Hygien. Lab.) PINNER.

H. P. Bassett und Firman Thompson, *Darstellung und Eigenschaften einer in Früchten vorkommenden Oxydase*. Vf. fanden, daß bei Tanninbest. in Äpfeln die Menge des Tannins erheblich schwankte, und daß verletzte oder einige Zeit aufbewahrte Früchte einen viel höheren Gehalt daran aufwiesen als normale und frische. Diese Wrkg. ist auf ein oxydierendes Enzym zurückzuführen, das Vf. in grünen Walnußhüllen, Äpfeln und Birnen nachweisen konnten. Die Menge der gebildeten tanninähnlichen Substanz, welche imstande ist, Eiweiß zu fällen, wurde durch Best. des in Lsg. befindlichen N ermittelt. In Brei von verschiedenen Früchten sank die N-Menge ständig, blieb aber auf gleicher Höhe stehen, wenn

vorher aufgekocht wurde. Im letzteren Falle trat rascher bakterielle Zers. ein als sonst. Vf. stellten ein Enzympräparat dar, indem sie mit CaCO_3 zerriebene Früchte preßten und den Saft mit A. fällten. Das Enzym wirkt nur in schwach saurer Lsg. und nur, wenn mehr als eine gewisse Minimalkonzentration vorhanden ist. Die tanninähnliche Substanz existiert nicht in normalen Früchten, bildet sich aber rasch bei Verletzung oder Entfernung vom Baume. — Da die tanninähnliche Verb. das Wachstum von Pilzen und Bakterien verhindert und das Eiweiß in unl. Form überführt, so ist das Auftreten jener Substanz wohl als Schutzwirkg. gegen bakterielle Zers. aufzufassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 416—23. März. Delaware Coll. Agricult. Exper. Station.)

PINNER.

G. Péron, *Das Päonol, ein Produkt glucosidischer Spaltung*. Vf. hat in der üblichen Weise festgestellt, daß das Päonol der Wurzel von *Paeonia arborea* in dieser nicht präexistiert, daß diese Wurzel vielmehr einen glucosidartigen Körper enthält, welcher durch ein spezifisches Enzym in Päonol und Glucose gespalten wird. Dieses Enzym ist gleichfalls in der Wurzel von *Paeonia arborea* und auch in derjenigen von *Paeonia officinalis* enthalten. Die Spaltung kann auch durch verd. Mineralsäuren bewirkt werden, nicht aber durch Invertin oder Emulsin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 238—41. 1/3.)

DÜSTERBEHN.

R. O. Baird und C. K. Francis, *Die chemische Zusammensetzung des Kaffernkorns*. (Erste Abhandlung.) Um den Wert des Kaffernkorns, *Andropogon Sorghum vulgare*, als Nahrungsmittel und als Material für fabrikatorische Zwecke zu bestimmen, hat Vf. es mit Hinsicht auf seine Bestandteile mit dem Mais verglichen, ferner festzustellen versucht, in welchem Verhältnisse die Menge der anorganischen Bestandteile zu derjenigen im Mais steht, sowie wieviel Nährstoffe ungefähr die beiden Pflanzen dem Boden entziehen, und schließlich das aus dem Kaffernkorn extrahierbare Fett etwas genauer studiert. Aus einer Reihe von Analysen ergaben sich für die Zus. des Kaffernkorns folgende Zahlen: Feuchtigkeit 12,02—13,50%; Asche 1,13—1,40%; Proteinstoffe 9,19—11,47%; Rohfaser 1,79—2,15%; N-freie Extraktivstoffe (Kohlenhydrate) 69,47—74,31%; Fett 1,32—2,95%; Stickstoff 1,477 bis 1,834%, u. daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das Kaffernkorn in seiner Zus. dem Mais ähnlich und also ein wertvolles Nahrungsmittel ist; indessen ist es in seiner Zus. wesentlich gleichmäßiger, als das beim Mais der Fall ist. Es ist auch ein billiges Futtermittel, und A. und Stärke Zucker können aus Kaffernkorn, sofern man nur die Kosten des Rohmaterials in Betracht zieht, billiger erzeugt werden als aus Mais.

Von den anorgan. Bestandteilen des Kaffernkorns (Aschengehalt im Durchschnitt 1,433%) bestehen 87,55% u. von denen des Mais (Aschengehalt im Durchschnitt 1,372%) 92,29% aus Kalium- und Magnesiumphosphat; aber Kaffernkorn entzieht dem Boden eine geringere Menge der wichtigen Pflanzennährstoffe Kali, Phosphorsäure und Stickstoff, als Mais.

Das Fett läßt sich aus dem gemahlene Korn durch Bzn. extrahieren; nach Entfernung von W. und Lösungsmittel hinterbleibt ein gelb oder grünlichblau gefärbtes Öl von angenehmem, wiewohl nicht ausgesprochenem Geruch und mildem Geschmack. Beim Abkühlen wird es fest und schm. dann bei 44,2°; D. 0,9098; Jodzahl 109,43—109,98; Verseifungszahl 248,5—249,7; REICHERT-MEISSLSche Zahl 6,07—6,14; Acetylzahl 42,22; freie Fettsäuren 26,93—27,10; Unverseifbares 1,72. Das Öl gehört zu den nicht trocknenden, ist in Bzn., Ä., Chlf., CS., u. in gewissem Verhältnisse auch in absol. A. l. und eignet sich wegen seines angenehmen Geruchs und Geschmacks als Zusatz zu Schweineschmalz, Margarine oder Butterine und, besser als Maisöl, zur Seifenfabrikation. Als Schmiermittel ist es jedoch wegen

seines Gehalts an freien Fettsäuren nicht verwendbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 531—34. Dezember 1910. Stillwater. Oklahoma A. and M. College and Experiment Station.)
HEILE.

G. Promsy, Über den Einfluß der Acidität auf die Keimung. Die Acidität des Milieus wird allgemein als ungünstig für die Keimung gehalten. Diese Lehre ist, wie Vf. experimentell nachweisen konnte, durchaus nicht in allen Fällen richtig. Ein Zusatz von organischer S. während der Keimzeit beschleunigt im Gegenteil meistens die Entw. der Pflänzchen. So konnte Vf. feststellen, daß bei einer Reihe von Samen, die entweder vor dem Aussäen 24—48 Stdn. in einer Lsg. von Citronen-, Äpfel- oder Oxalsäure gelegen hatten oder im Boden selbst mit einer Lsg. dieser SS. benetzt wurden, sowohl der Atmungskoeffizient, als auch die Atmungsintensität zunahm. Die mit den organischen SS. behandelten Pflänzchen wuchsen nicht nur schneller als die anderen, sondern auch das Gewicht der frischen und getrockneten Pflänzchen war größer, als dasjenige der Kontrollpflanzen. Mineralsäuren beeinflussen den Atmungskoeffizient u. das Trockengewicht nicht. Die Größe des Einflusses der organischen SS. wechselt bei jeder Pflanzenart mit der Natur der S.; sie kann in Ausnahmefällen auch gleich Null sein. — Die vielfach beobachtete günstige Wrkg. basischer Stoffe ist also nicht auf eine Neutralisation der Pflanzensäure zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 450—52. [20/2*].)

DÜSTERBEHN.

P. Mazé, Über die Ausscheidung der mineralischen und organischen Substanzen durch die Wurzeln und wasserführenden Poren. Vf. zeigt an Maispflanzen, daß durch die Wurzeln u. Blätter eine Ausscheidung von unnötigen Mineralsubstanzen erfolgt, wodurch jederzeit die Zus. der Pflanzenasche modifiziert wird, indem je nach der Stärke der Absorption eine Vermehrung oder Verminderung des absol. Gewichtes der *Pflanzenasche* ermöglicht wird. Auch organische Substanzen, wie Äpfelsäure und Zucker, werden durch die Wurzeln ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 452—56. [20/2*].)

DÜSTERBEHN.

J. Dunin-Borkowski und M. Gieszczykiewicz, Über Neisser-Wechsberg'sche Komplementablenkung. (Vorläufige Mitteilung.) Nach NEISSER und WECHSBERG (Münch. med. Wchschr. 48. 697) zeigt bei gleichen Komplementmengen und steigender Dosis des bakteriolytischen Serums die lytische Kraft dieser Mischung keine Zunahme, vielmehr eine Abnahme. Nach den Experimenten des Vfs. ersieht man, daß die Ursache der Komplementablenkung nicht in der umgebenden Fl. liegt, wo sich nach ARRHENIUS (Immunochemie S. 148) der Amboceptor mit dem Komplement verbinden soll, sondern einzig und allein in den Blutkörperchen. Sie findet ihre Erklärung in der vom Vf. beobachteten Erscheinung, daß bei Anwendung bedeutender Konzentrationen des Amboceptors die Blutkörperchen einer starken Agglutination unterliegen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 746—49. [10/10.* 1910].)

GUGGENHEIM.

L. Popielski, Erscheinungen bei direkter Einführung von chemischen Körpern in die Blutbahn. Die chemischen Eigenschaften des Vasodilatin sind verschiedene von denen des β -Imidazolyläthylamins. Es fällt nicht durch Pikrinsäure u. PtCl₄ und ist in CH₃OH unl. Die Ansicht von BARGER und DALE (S. 745), Vasodilatin enthalte β -Iminazolyläthylamin, ist daher nicht gerechtfertigt. Der Irrtum wurde veranlaßt durch die Identität der physiologischen Wrkgg. Diese beruht aber auf der Tatsache, daß bei Injektion von β -Iminazolyläthylamin Vasodilatin im Blute entsteht. Eine solche *B. von Vasodilatin*, indiziert durch die charakteristische Shockwrkg., Drucksenkung u. Gerinnungshemmung des Blutes, Pankreassekretion,

erfolgt auch nach Injektion von *Morphin* (0,01 pro kg), *Atropin* (von 0,008 pro kg aufwärts), *Cocain* und von *Salvarsan*. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 1102—4. 18/2. [3/2.] Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Wie erklärt sich die Widerstandsfähigkeit des Magens, der Eingeweide, des Pankreas und allgemein die Resistenz der tierischen und pflanzlichen Zelle und des lebenden Eiweißes gegen die proteolytischen Enzyme?* III. Mitteilung. (Vgl. auch Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 1. Abt. 52. 282; C. 1909. II. 2027.) Nach einer kritischen Diskussion bestehender Theorien und nach den Resultaten eigener Verss. (vgl. l. c.) beruht die *Resistenzfähigkeit der Organe und Zellen proteolytischer Fermente* nicht auf einer schützenden Schleim- oder Epithelschicht, noch auf einer Neutralisation des Magensaftes durch die Alkalinität des Blutes, oder einer Impermeabilität der Zelle für HCl, oder einer Absorption des Magensaftes, sondern in der *biochemischen Resistenz der lebenden Zelle*. Diese wiederum basiert nicht auf das Vork. von Ekto- oder Endoantienzyninen, oder auf aktiven oder passiven, die Zelle umgebenden Schutzhüllen, oder auf einer Impermeabilität der Plasmamembrane, oder auf eine Enzymophagie durch das Protoplasma, oder auf einer Reversion des Enzyms, oder einer Abstoßung durch das Protoplasma, oder auf der Lokalisation in bestimmten Zellteilen (phagocytäre Zellen), oder auf dem osmotischen Druck, sondern auf dem Fehlen einer *biochemischen Affinität der Enzyme für das lebende Eiweiß*, bezw. auf dessen unhydrolysierbaren Konfiguration. Eine biochemische Affinität existiert bis zu einem gewissen Grade, da wo das Ferment fixiert und teilweise neutralisiert wird. Hierauf beruht das antitryptische Vermögen des Blutes und verschiedener Gewebe. Eine Hydrolyse findet jedoch nicht statt. Den lebenden, durch die Fermente nicht verdaulichen Mikroorganismen fehlt dieses Neutralisationsvermögen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 10. 449—513. 1—15/12. 1910. Sassari. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Wanda Radwańska, *Über den Einfluß des Adrenalins auf die Tätigkeit der Muskeln*. Ausgehend von der Frage nach dem Verhältnis der Muskelarbeit und der Funktion der Nebennieren ergab sich, daß die intravenöse, subcutane oder intraperitoneale Injektion von Nebennierenextrakt oder Adrenalin die Kontraktionsfähigkeit des Froschmuskels und dessen Arbeitsleistung erhöht, ferner daß der fast ganz erschöpfte Muskel nach Adrenalininjektion wieder von neuem arbeiten kann. Zur weiteren Erklärung dieser Wirkungsweise bestimmte Vf. die Arbeit von Muskeln bei Tieren, denen die Nebennieren entfernt worden waren, mit der Arbeit der Muskeln normaler Tiere. Dabei war die Arbeit der der Nebennieren heraubten aber systematisch mit Adrenalin behandelten Frösche viel größer als die Arbeit der ebenfalls operierten, aber nicht mit Adrenalin behandelten. Diese Unterschiede waren prägnanter beim Reizen des Muskels vom Nerven aus als bei direkter Muskelreizung. Bestst. der Erregbarkeit von Nerven ergaben nach Resektion der Nebennieren ohne Adrenalinbehandlung fast 10-mal kleinere Werte als in normalen Bedingungen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe B. 728—36. Oktober. [6;6.]) 1910. Physiol. Inst. d. JAGELLONISCHEN Univ.) GUGGENHEIM.

J. G. Dusser de Barenne, *Die Strychninwirkung auf das Zentralnervensystem. Die segmentäre, streng lokalisierte Strychninvergiftung der dorsalen Rückenmarksmechanismen; ein Beitrag zur Dermatomerie der hinteren Extremität des Hundes*. Durch streng lokalisierte Applikation von *Strychnin* (S. 673) auf je ein Segment des kaudalen Rückenmarks wurden Hautgebiete abgegrenzt, worin die Symptome des Syndroms sich vorfinden. Vf. nennt sie Strychninsegmentzonen. Sie folgen einander in gesetzmäßiger Reihenfolge und nehmen mit für jede Zone charakte-

ristischer Konfiguration je einen Teil der Haut der Hinterpfote des Hundes ein. Die auf die Dorsalfäche des Rückenmarkes lokalisierte Strychninanwendung ist somit eine neue Methode zur *Darst. der Dermatomerie des Körpers*. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 1100—2. 18/2. [3/2.] Amsterdam. Phys. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

N. Waterman, *Über einige Versuche mit Pilocarpin*. (I. Mitteilung.) Vf. hat während längerer Zeit Kaninchen Pilocarpin subcutan in steigenden Dosen gegeben u. seinen Einfluß auf den Stoffwechsel untersucht. Im allgemeinen ist das Kaninchen gegen Pilocarpin sehr wenig empfindlich. Dosen von 20 mg erträgt es ohne weitere schädliche Folgen; jedoch differiert die Empfindlichkeit je nach der individuellen Beschaffenheit der Tiere in hohem Maße. Bei einigen Tieren fanden sich Anzeichen, die auf Gewöhnung hindeuteten, bei anderen dagegen nicht, während ein gänzlich Verschwinden der Wrkg. nach einer mäßigen Dosis ausgeschlossen ist; im allgemeinen wird der Eindruck erweckt, daß zwar eine relative Unempfindlichkeit eintritt, die aber nicht konstant ist. Im Verlaufe der Versuchszeit zeigt sich wenig Gewichtsänderung, wenn auf gute Pflege des Tieres acht gegeben wird. Nach Einspritzung einer einzelnen großen Dosis war Quantität und Qualität des Harns nicht geändert; nach einer zweiten fand sich selten Zucker vor und dann nur in sehr geringer Menge; nach einer Reihe von Einspritzungen mit steigenden Dosen wird der sonst weißgraue, trübe Harn hellgelb, ziemlich klar, die Quantität nimmt zu, u. er fängt an, Zucker, bisweilen in einer Konzentration von 0,3%, zu enthalten. Der Zeitpunkt des Erscheinens des Zuckers im Harn ist verschieden. Auch wenn die Einspritzungen nicht mehr stattfanden, sogar Tage nach den fortgesetzten Pilocarpineinspritzungen, enthält der Harn Zucker. Die Empfindlichkeit des mit Pilocarpin behandelten Kaninchens dem *l-Suprarenin* gegenüber scheint erhöht zu sein; denn während die geringste Dosis frischen *l-Suprarenins*, wodurch bei einem Kaninchen von 2 kg Glucosurie herbeigeführt wird, 0,4 mg beträgt, scheidet das mit Pilocarpin behandelte nach Dosen von 0,2—0,3 mg *l-Suprarenin* noch ziemlich bedeutende Mengen von Glucose aus. — Bezüglich der Einzelheiten sei auf die ausführlichen Tabellen des Originals verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 441—50. 6/2. 1911. [29/12. 1910.] Rotterdam.) BUSCH.

I. Traube, *Über die Wirkung von Giften in Arzneimitteln*. Vf. schildert die Vorgänge, welche sich bei der Entgiftung von Blutsrum durch ein Gegengift vollziehen, und die Möglichkeit, die „*Ausflockung*“ des Giftes mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten stalagmometrischen Tropfmethode quantitativ zu verfolgen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 116—22. [9/2.*] 215—16.) DÜSTERBEHN.

B. Beckmann, *Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Professor I. Traube: Über die Wirkung von Giften und Heilmitteln*. (Vgl. vorst. Ref.) Kritische Bemerkungen zu dem obengenannten Vortrage. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 123—24 u. 216.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Kulka und **E. Homma**, *Beiträge zur Kenntnis der Laboratoriumsluft und deren schädlichen Beimengungen. Mit einem Vorwort von J. Habermann. I. Schwefelwasserstoff*. Als unterste deutlich empfundene Verdünnungsgrenze für die Empfindlichkeit der Wahrnehmung von H_2S in Luft wurde in guter Übereinstimmung mit K. B. LEHMANN (Arch. f. Hyg. 14. 168) 0,00015—0,0002% im Volumen, das ist 1,5 : 1000000, gefunden. Zur quantitativen Best. erwies sich die Absorption in Jodjodkaliumlg. mit nachfolgender titrimetrischer Best. bei Konzentration bis zu

0,003^o/₁₀₀ herab brauchbar. Die durch MARIOTTESche Flaschen eingesaugte Luft durchstrich erst ein mit 20 ccm ¹/₁₀₀-n. Jodlsg., die auf 50 ccm verd. waren, gefülltes Zehnkugellohr, dann ein Glas an Glas angeschlossenes PÉLIGOTsches Rohr, in welchem sich 15 ccm ¹/₁₀₀-n. Na₂S₂O₃-Lsg., auf 40—50 ccm verd., befanden (Geschwindigkeit 9—10 l in der Stde.). Nach dem Durchleiten wurden beide Lsgg. vereinigt, mit ¹/₁₀₀-n. Na₂S₂O₃ bis zum ersten Verschwinden der Bläuung nach Stärkezusatz zurücktitriert, wobei 1 ccm der verbrauchten ¹/₁₀₀-n. Jodlsg. 0,17 mg (0,14 ccm) H₂S bei 0° u. 760 mm Druck entspricht. Die colorimetrischen Methoden nach WINKLER mit alkal. Bleiacetatlsg. oder mit Bleipapier nach LEHMANN erwiesen sich für quantitative Zwecke als ungenügend, da sich Lsg. u. Papier beim Durchleiten erst bei etwas höheren Konzentrationen deutlich färbten, u. nach ziemlich kurzer Zeit, oft noch während des Vers. abblaßten. Zeitweise wurde parallel eine gleichgroße Luftmenge durch ein mit destilliertem W. beschicktes Zehnkugellohr geleitet, um die übrigen Beimengungen der Luft qualitativ festzustellen und zu große Fehler der quantitativen Best. zu korrigieren. Dieser Fehler überstieg aber meist nicht 0,001^o/₁₀₀.

Die höchsten Konzentrationen an H₂S wurden in der Zeit März-April erreicht, überstiegen aber bei 5—6 KIPPSchen App. im Abzug nie 0,025^o/₁₀₀. Wurden alle Fenster und Türen geschlossen, und die Abzugsflammen nicht angezündet, ergaben sich nicht mehr als 0,03^o/₁₀₀. In den Ferien entsprach der Gehalt etwa 0,003^o/₁₀₀. — Es ist sonach bei den üblichen Arbeitsmethoden reichlich Gelegenheit zum Entweichen von H₂S gegeben, die Ventilationsgelegenheiten in Verb. mit den zerstörenden Wrkgg. des Luftsauerstoffs und der Laboratoriumsdämpfe genügen aber, um die jeweilige Konzentration stets weit unter der von LEHMANN auch bei stundenlanger Einatmung als unschädlich bezeichneten Grenze von 0,1—0,2^o/₁₀₀ im Volumen zu halten. Irgendwelche Schädigungen oder Beeinträchtigungen des Wohlbefindens an den Versuchspersonen bei den fortgesetzten Unterss., bei denen der Gehalt der Luft zwischen 0,00015 und 0,2^o/₁₀₀ schwankte, waren nicht wahrzunehmen.

Es wird also der Schwefelwasserstoff bei einigermaßen sorgfältigem Arbeiten, selbst von Anfängern, niemals, auch wenn er durch den Geruch längst deutlich wahrzunehmen ist, jene Konzentrationen erreichen können, welche in hygienischer Beziehung bedenklich erscheinen. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 1—11. [6/11. 1910.] Lab. f. allg. u. analyt. Chem. Deutsche Techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

H. Stassano und L. Lematte, *Über die Möglichkeit durch Abtötung mit ultravioletten Strahlen die Agglutinine in den Bakterien intakt zu erhalten. Vorzug dieses Sterilisationsmittels bei der Darstellung von Bakterienemulsionen zu serodiagnostischen Zwecken.* Die Emulsionen verschiedener Bakterien (Bac. Eberth, Paratyphusbacillen), welche durch ultraviolettes Licht (Westinghous-Cooper-Hewitt-Hg-Lampe) getötet waren, zeigten von den respektiven agglutinierenden Seren denselben Agglutinationsindex wie die Emulsionen lebender Bacillen. Die *Sterilisation mit ultraviolettem Licht* schädigt demnach die *Agglutinine* nicht und eignet sich daher besser als andere Verf. zur Darst. von Bakterienemulsionen für serodiagnostische Zwecke. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 623—24. [6/3.*]) GUGGENHEIM.

F. Schaffer, *Über Vorbruchbutter.* Es ist sehr wohl möglich, Vorbruchbutter mit mindestens 82% Fettgehalt herzustellen, wie auch KÖSTLER u. MÜLLER (Landw. Jahrbuch d. Schweiz 1909. 529) gezeigt haben. Bei 16 Proben Vorbruchbutter schwankte die Jodzahl des Fettes zwischen den hohen Werten 41,3 und 46,5, die VZZ. bei 25 Proben zwischen 217,6 u. 230,0. Die Refraktionswerte nach ZEISZ bei

40° u. die REICHERT-MEISZLSchen Zahlen waren normal. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 14—18. Lab. d. schweiz. Ges.-Amtes.) RÜHLE.

Edward Hinks, Bemerkung über Gorgonzolakäse. Gorgonzolakäse wird häufig mit einem mineralischen Überzug über der beim Reifen entstehenden Rinde versehen; in 20 verschiedenen Fällen betrug dieser künstliche Überzug 16—27% des Gewichtes des ganzen Käses und war $\frac{3}{16}$ — $\frac{1}{4}$ Zoll dick. Der Überzug besteht nach den Erfahrungen des Vfs. jetzt immer aus natürlich vorkommendem Schwerspat, gemischt mit Talg, zuweilen auch mit Schweinefett, und ist an der äußeren Seite mit Fe_2O_3 gefärbt. Bei 8 Proben Käse bestand der Überzug aus:

Schwerspat	81,0—86,7,	im Mittel 83,6%
Fett (Talg)	12,7—19,0,	„ „ 15,6 „
Feuchtigkeit	0,6—1,5,	„ „ 0,8 „

Der verwendete Schwerspat enthielt 91—96% BaSO_4 , im übrigen Sulfate von Ca, Sr und Na, sowie SiO_2 und Fe_2O_3 . Die natürliche Rinde des Käses beträgt etwa 2—4% des ganzen Käses; ihre typische Zus. ist: Fett 3,0%, Asche 22,0%, davon sind l. in W. 4,7% (Cl als NaCl: 2,5%, Alkalität als Na_2CO_3 : 1,2%) und unl. in W. 17,7% (CaO: 7,6%, P_2O_5 : 6,3%). Man unterscheidet zwischen Käsen mit künstlichem Überzuge und Käsen mit natürlicher Rinde; ein Käse der letzteren Art enthielt in seinen inneren Teilen W. 37,3%, Fett 31,6%; bei 4 Käsen der ersteren Art enthielten die inneren Teile W. 30,5—35,9%, Fett 33,3 bis 36,3%, Protein ($\text{N} \times 6,37$) 24,6—28,1%, Asche 4,5—5,1%. (The Analyst 36. 61—63. Febr. 1911. [7/12.* 1910].) RÜHLE.

Arthur W. Dox, Das Auftreten von Tyrosinkristallen in Roquefortkäse. Im Roquefort konnte Vf. regelmäßig Krystalle von Tyrosin beobachten, das wahrscheinlich von Leucin begleitet ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 423—25. März. STORR's Agric. Experim. Station.) PINNER.

Edward Russell und T. B. Hodgson, Bemerkung über die Zusammensetzung englischer Weine. Zusammenstellung der Ergebnisse von 8 Analysen von Ingwerwein zum Zwecke der Herbeischaffung von analytischen Daten zur Beurteilung solcher Weine. Die Werte für die D. schwanken zwischen 1,02774 und 1,13927, Extrakt (g in 100 cem) 12,60 u. 43,23, Asche 0,123 und 0,422, Alkalität (g K_2O in 100 cem) 0,013 u. 0,110, flüchtige S. als Essigsäure 0,05 und 0,14, nichtflüchtige S. als Milchsäure 0,35 u. 0,78, reduzierender Zucker als Dextrose 8,49 u. 29,00, Rohrzucker 0 und 7,31, Protein 0,069 und 0,201, Äther als Essigäther 0,018 und 0,070, Alkohol in Gew.-% 8,98 und 11,85, Phosphate waren in Spuren, Salicylsäure in 3 Fällen (0,35, 2,0 und 7,0 grains in der Gallone) vorhanden. (The Analyst 36. 60. Febr. 1911. [7/12.* 1910].) RÜHLE.

Wm. B. Alwood, Das Vorkommen von Rohrzucker in Weintrauben. Vf. fand Rohrzucker in verschiedenen Arten von Trauben (Hays, Pocklington und Worden), die zu den gewöhnlich in den Vereinigten Staaten kultivierten gehören, dann aber auch in den Trauben einer in der Nähe von Sandusky, O. wachsenden, botanisch bisher unbekanntem Rebe. Im ersten Falle belief sich der Rohrzuckergehalt auf 4,49 bis 5,66 g in 100 cem Saft, im anderen Falle schwankte er zwischen 7,06 u. 9,73 g in 100 cem Saft bei einem Gesamtzuckergehalt von 15,93—19,52 g in 100 cem Saft. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 431—82. November. [15/7.] 1910. Charlottesville. Va. Stonehenge Lab.) HELLE.

N. E. Goldthwaite, *Beitrag zur Geleebereitung*. 2. Abhandlung. (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 333; C. 1909. II. 2189.) Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf Apfel- und Quittensaft, sowie ferner die Säfte von Johannisbeeren, Himbeeren, Erdbeeren, Brombeeren, Heidelbeeren und Kirschen und bestätigt im allgemeinen die früheren Ergebnisse. Danach ist eine sehr häufige Ursache des Mißlingens beim Geleekochen die Verwendung von zuviel Zucker. Der Grad der Inversion des Zuckers, wie er im Gelee gern gesehen wird, ist vom Vf. nicht bestimmt worden. Rüben- und Rohrzucker können einander ersetzend beim Geleekochen verwendet werden. Das Pektin der Fruchtsäfte kann, wenn lange genug gekocht wird, durch die vorhandenen SS. hydrolysiert werden. Die rohen Fruchtsäfte enthalten, soweit sich feststellen ließ, weniger Pektin als die aus gekochter Frucht gewonnenen; manchmal sind die ersten sogar pektinfrei. Die weiße, innere Schale der Orangen u. Citronen ist eine ergiebige Quelle für Pektin. Um einigermaßen gute Resultate verbürgen zu können, muß man bei Erdbeer- u. Kirschsafte den Kp. um mindestens 2° über denjenigen steigen lassen, bei dem die Geleeprobe gelingt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 457—62. November. [30/8.] 1910. University of Illinois. Dept. of Household Science, Research Lab.) HELLE.

Pharmazeutische Chemie.

Em. Bourquelot, *Sterilisieren und Trocknen der Arzneipflanzen*. Vf. bespricht den Einfluß der Sterilisation auf die Zus. der Arzneipflanzen und deren Zubereitungen, die Ausführung der Sterilisation durch sd. A. und die Bedeutung dieser Prozedur für die Pharmakologie. Er legt dar, daß die Sterilisation in vielen Fällen durch ein rasches, vorsichtiges Trocknen der frischen Pflanzen ersetzt werden kann, und macht zum Schluß darauf aufmerksam, daß der Verlauf des Trocknungsprozesses durch eine Best. des Saccharosegehaltes zu kontrollieren ist. In den unterirdischen Teilen der Pflanze nimmt der Saccharosegehalt während des Trocknens in der Regel zu, in den Blättern dagegen ab. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 149—61. 16/2.) DÜSTERBEHN.

E. Seel und A. Friederich, *Über Eisenpräparate*. Bericht über die Unters. einer Reihe von Eisenpräparaten, wie Pilulae Ferri carbonici, Pilulae Hämoglobini D. A. V., Liquor Ferro-Mangani peptonati D. A. V., Liquor Ferri oxydati saccharati arsenicalis D. A. V., Tinctura Ferri aromatica D. A. V. u. Eubiose. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Diese Ausführungen bespricht ergänzend K. DIETERICH-Helfenberg (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 213 bis 215). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 124—45. [23/1.] Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

B. L. Murray, *Bestimmung von Quecksilber in den Quecksilbersalzen der Pharmakopöe*. Rotes und gelbes Quecksilberoxyd, metallisches Quecksilber und das mit Kalk verriebene Quecksilber werden in Mercurinitrat übergeführt — die Mercurinitratlsg. der U. S. Ph. braucht nur in gneignetem Maße verd. zu werden — und die Lsg. dieses wird der Elektrolyse unterworfen; man löst zweckmäßig 0,5 g des betreffenden Präparates in etwa 1 cem HNO₃ (D. 1,20), verd. auf etwa 20 cem und elektrolysiert mit Quecksilberkathode und rotierender Anode (7—800 Umdrehungen in der Minute) mit einem Strome von 10—12 Volt und 3 Amp. bei Zimmertemp. Bei dem mit Kalk verriebenen Quecksilber kann man vorteilhaft auch eine stationäre Anode u. eine Platinschale als Kathode benutzen; man verdünnt dann aber besser die Lsg. auf ein größeres Volumen und elektrolysiert bei 70° mit einem Strom von etwa 2 Volt u. 0,05 Amp. Präcipitat, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid, sowie Quecksilberchlorür (etwa 0,3—0,5 g) löst man in einer Platinschale in 100 cem

Natriumsulfidlg. (D. 1,18) u. elektrolysiert mit rotierender Anode (500 Umdrehungen in der Minute) $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei 4—5 Volt und 0,5—0,75 Amp. Am einfachsten ist Quecksilberchlorid zu bestimmen; man löst 0,3 g des Salzes in 20 ccm W. und elektrolysiert, nachdem man zum Schutze des App. auf die Lsg. eine Schicht von etwa 10 ccm Toluol gegeben hat, bei rotierender Anode (etwa 500 Umdrehungen in der Minute) mit einem Strom von 10—11 Volt und etwa 1 Amp. 15 Min. lang. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 481. November 1910.) HELLE.

L. André und Leulier, *Das Opium des Handels und die Definition des Codex*. Vf. kritisieren die Forderungen des Codex, wonach das officinelle, bei 60° getrocknete Opium mindestens 10% Morphin enthalten u. etwa 42% wss. Extrakt liefern soll, welches die Gesamtmenge des Morphins, d. i. mindestens 20%, enthalten muß. Unter Beibringung von Analysematerial empfehlen Vf. folgende Fassung. Das officinelle, bei 100° getrocknete Opium muß mindestens 12% Morphin enthalten und darf beim Veraschen nicht mehr als 7% Rückstand hinterlassen. Es muß außerdem etwa 50% wss. Extrakt liefern, welches 18% W. und mindestens 20% Morphin enthält. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 162—66. 16/2.) DÜSTERBEHN.

A. Gröber, *Über Veronal*. Nach den Verss. des Vf. ist das Veronal bei weitem giftiger, als bisher angenommen wurde. Die geringste noch sicher tödliche Gabe Veronal liegt für Kaninchen und Katze zwischen 0,25 g und 0,3 g Veronal pro kg Tier, für den Hund zwischen 0,45 und 0,5 g pro kg. Das Veronal ist kontraindiziert bei allen Erkrankungen, die an sich mit Schädigungen der Gefäßfunktionen einhergehen, wegen seiner Wrkg. auf die Bauchgefäße. (Biochem. Ztschr. 31. 1 bis 31. 23/2. 1911. [19/12. 1910.] Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Agrikulturchemie.

H. Klebahn, *Untersuchungen über die Selleriekrankheiten und Versuche zur Bekämpfung derselben*. Es handelt sich um zwei verschiedene Krankheiten, die *Blattfleckenkrankheit*, hervorgerufen durch den Pilz *Septoria Apii*, und die *Schorfkrankheit der Knollen*. Erstere bewirkt durch Außerbetriebsetzen mehr oder weniger großer Teile der Blätter eine erheblich verminderte Knollenausbildung, während letztere, hervorgerufen durch den Pilz *Phoma apiicola*, die Knollen unansehnlich macht und sie sehr zur Fäulnis disponiert. Als Abwehrmittel wurden angewandt für die Blattfleckenkrankheit Bespritzen der Blätter mit Kupferkalkbrühe, die Schorfkrankheit erfordert viel energischere Behandlung. Als besonders brauchbar ergab sich folgendes: Beizen der Samen mit 2%lg. Lsg. von CuSO_4 , Desinfizieren der Mistbeete und Pikierbeete mit Formalin (1, bzw. 0,5 l pro 1 qm in Verdünnung mit reichlich W.) oder mit 100 g Phenostal (Diphenylorthooxalester) in w. Lsg. pro 1 qm. Die Desinfektion des Ackers selbst war zurzeit wegen des hohen Preises der Desinfektionsmittel unmöglich. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Mitteilungen der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft 1911. Stück 6. Hamburg. Botan. Staatsinstitute. Sep. vom Vf.) GRIMME.

W. O. Robinson und W. J. McCaughey, *Die chemische und mineralogische Untersuchung einiger chinesischer Teeböden*. Untersucht wurden drei Bodenproben aus Gegenden, wo die anerkannt besten Teemarken, „Dragons Pool“ und „White Coxcomb“ gedeihen, die nicht in den Handel gelangen, sondern nur an den chinesischen Hof geliefert werden. Die Chinesen halten den Boden für den wichtigsten Faktor bei der Teekultur; sie ziehen einen verkrüppelten Strauch heran, in der

Meinung, daß auf diese Weise sich das Aroma in den Teeblättern gut entwickle. — Die chemische Unters. der drei Proben ergab folgendes (die eingeklammerten Zahlen geben die im sauren Auszuge enthaltenen Mengen an):

	I.	II.	III.
Glühverlust	10,14	6,69	8,29
Unlösliches	(63,98)	(81,27)	(79,28)
SiO ₂	54,75	73,97	67,36
Fe ₂ O ₃	9,50 (8,82)	3,65 (3,03)	5,26 (4,41)
Al ₂ O ₃	22,02	12,48	13,72
TiO ₂	0,95	0,53	0,81
MnO	0,023 (0,022)	0,014 (0,012)	0,105 (0,095)
CaO	0,18 (0,11)	0,28 (0,10)	0,58 (0,23)
MgO	0,14 (0,09)	0,52 (0,40)	0,45 (0,41)
Na ₂ O	0,26 (0,09)	0,34 (0,08)	0,42 (0,09)
K ₂ O	1,26 (0,39)	1,71 (0,44)	2,32 (0,31)
P ₂ O ₅	0,51 (0,24)	0,24 (0,14)	0,59 (0,32)
N (durch feuchte Verbrennung)	(0,052)	(0,068)	(0,154)

Sie zeigt, daß die Zus. fast die gleiche ist, wie diejenige fruchtbarer amerikanischer Böden; der Phosphorsäuregehalt, sowie der Kaligehalt sind jedoch reichlich hoch, während die Menge des säurelöslichen Kalis, Kalks und der Magnesia fast die gleiche ist, wie in amerikanischen Böden.

Nach der mineralogischen Unters. ähneln die Böden am ehesten denjenigen im südlichen Piedmont-Plateau und denen in Oklahoma; in Ansehung auch des Klimas wären diese Böden am geeignetsten, um auf ihnen Kulturverss. mit Tee in Amerika anzustellen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 462—63. November. [3/6.] 1910. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Soils.) HELLE.

C. E. Bradley, *Die Wirkung von Kalk und Gips auf einige Böden in Oregon.* Die Böden von Westoregon reagieren leicht auf Düngung mit Gips. Verss. an einer Anzahl dieser Böden mit Kalk und Gips unter verschiedenen Bedingungen lassen erkennen, daß Gips hier als ein indirektes Kalidüngemittel wirkt, während Kalk das nicht tut. Keines von beiden Düngemitteln beeinflusst den Gehalt des Bodens an wasserlöslichen Phosphaten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 529 bis 530. Dezember. [4/7.] 1910. Corvallis. Oregon. Agricultural Experiment Station.) HELLE.

Klein, *Fütterungsversuch mit unverzuckerten und verzuckerten Trockenkartoffelflocken an Ferkeln (ausgeführt am Milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau im Sommer 1910).* Der früher (vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 193; C. 1910. II. 106) bereits einmal angestellte Versuch ist wiederholt worden. Es hat sich auch diesmal ergeben, daß die Verzuckerung der Flocken für ihre Nährwrkg. ohne Einfluß ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 70—74. Februar.) RÜBLE.

Analytische Chemie.

Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung von organischem Stickstoff. *Abgeändertes Verfahren mit alkalischer Permanganallösung,* von C. H. Jones. 1. Organischer Gesamtstickstoff. Man wägt von der zu untersuchenden Substanz eine 50 mg organischem N entsprechende Menge ab, übergießt sie in einem Kjeldahlkolben von 600 ccm Inhalt mit 20 ccm W., fügt 100 ccm alkal. Permanganatlsg. (25 g KMnO₄ und 150 g NaOH getrennt gel. in W., die Lsgg. abgekühlt, gemischt

und zum Liter aufgefüllt) hinzu und digeriert am Rückflußkühler, an den eine Vorlage mit Normalsäure angeschlossen ist, unter gelegentlichem, sanftem Schütteln 30 Minuten lang. Dann läßt man die Temp. langsam bis zum Sieden steigen und destilliert 95 cem ab; das Destillat wird wie gewöhnlich titriert. Ein NH_3 -Gehalt der Probe ist in Abzug zu bringen. — 2. In Wasser nicht löslicher Stickstoff. Man wägt eine 50 mg in W. unl. organischen Stickstoffs entsprechende Menge ab (ermittelt durch Auswaschen von 1 g Substanz auf einem Filter von 11 cm Durchmesser, bis etwa 250 cem Filtrat erhalten sind; man trocknet und bestimmt im Rückstande den N, wobei etwaiger N-Gehalt des Filtrierpapiers zu berücksichtigen ist) und wäscht so lange mit W., bis etwa 250 cem Filtrat erhalten sind. Den Rückstand trocknet man bei einer 80° nicht überschreitenden Temp., bringt ihn vom Filter in einen 600 cem-Kjeldahlkolben und verfährt wie unter 1. angeben. Korrektur für NH_3 -Gehalt der Probe ist unnötig.

Verfahren mit neutraler Permanganatlösung, von J. P. Street. Eine 45 mg des wasserunl. organischen Stickstoffs entsprechende Menge des Düngemittels wird auf einem angefeuchteten Filter von 11 cm Durchmesser bei Zimmertemp. so lange mit W. ausgewaschen, bis etwa 250 cem Filtrat durchgelaufen sind. Den unl. Rückstand bringt man mit 25 cem lauwarmem W. in ein niedriges Griffin-Becherglas und digeriert alsdann nach Zugabe von 100 cem 2%ig. KMnO_4 -Lsg. 30 Minuten lang im Dampf- oder sd. Wasserbade; man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und rührt zweimal nach je 10 Minuten durch. Nach Beendigung der Digestion fügt man 100 cem k. W. hinzu und filtriert durch ein 15 cm-Faltenfilter; man wäscht dann mit kleinen Mengen k. W., bis etwa 400 cem Filtrat erhalten sind und bestimmt im Rückstand und Filter den N-Gehalt. Der N-Gehalt des Filters ist abzuziehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 546—47. Dezember 1910. Vermont Station, bezw. Connecticut Station.) HELLE.

D. J. Hissink, *Die kolloidalen Stoffe im Boden und ihre Bestimmung*. (Vortrag auf dem 2. Internat. agrogeolog. Kongreß, Stockholm, August 1910.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der chemischen Methode VAN BEMMELENS zur Ermittlung der Menge und der Zus. des *Verwitterungskomplexes in der Ackererde* und der Ansichten desselben über die Konstitution dieses Komplexes und vergleicht an Hand einer Bodenprobe (zu Ton verwitterter Basalt vom roten Moor in der Rhön) die Schlamm- und die Färbungsmethode zur *Bestimmung der Bodenkolloide* mit der Methode VAN BEMMELENS. (VAN BEMMELEN-Festschrift 60—73. Wageningen, Holland. Reichslandwirtsch. Versuchsstation.) GROSCHUFF.

G. H. Leopold, *Beobachtungen über die chemische Zusammensetzung des Geschiebelehms im niederländischen Diluvium, mit besonderer Rücksicht auf das Verwitterungssilicat*. Vf. teilt die Ergebnisse einer ausführlichen analytischen Unters. von Geschiebelehm (grauer Lehm aus der Umgegend von Winterswijk, roter Lehm vom „Hondsrug“ bei Gasselte in Drente) unter Verwendung der Methode von VAN BEMMELEN (vgl. vorsteh. Ref.) mit. Interessenten müssen auf das Original (sowie Verslagen vom Landbruwkund. Onderzoek. der Rijkslandbouwproefstation 1910) verwiesen werden. (VAN BEMMELEN-Festschrift 74—87. [Mai 1910.] Wageningen, Holland. Reichslandwirtsch. Versuchsstation.) GROSCHUFF.

I. Traube, *Über Capillaranalyse*. Die Capillaritätskonstante ist nach der Tropfmethode des Vfs. sehr leicht zu bestimmen, ist aber fast nie zu analytischen Zwecken benutzt worden, obwohl sie sich gut dazu eignet. Organische Stoffe mit kleinem „Haftdruck“ und gewisse pathologische Stoffwechselprodd. lassen sich nach der Methode leicht erkennen. Manche Kolloidgefte ändern die Oberflächenspannung

von kolloidalen Lsgg. sehr stark; diese Stoffe sind aber mit den Blutgiften identisch (J' , CNS' , ClO_4' , Hg'' , Cd'' , Ag' , Pb'' , Cu'' , Zn'' etc., Alkaloide, Schlangengift, Phenol, arsenige S., Metaphosphorsäure etc.). Man kann außerordentlich geringe Mengen von diesen Stoffen nachweisen. Mit etwas dextrinhaltigem Nachtblau macht sich J' , CNS' oder ClO_4' nach in der Verdünnung 1:400 000 bemerkbar, $HgCl_2$ sogar in der Verdünnung 1:3 000 000. Für andere Stoffe empfiehlt sich Wollviolett. Der Vf. gibt Fälle an, wo die Methode vor anderen brauchbar ist.

Eine *capillar-titrimetrische Methode* wird beschrieben, mit der man die oben aufgezählten Stoffe in Ggw. zahlreicher Fremdkörper in Mengen von hunderstel mg tropf- oder maßanalytisch titrieren kann. Der Vf. gibt Zahlenbelege. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 556—60. 11/3. 1911. [12/12.* 1910.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)
W. A. ROTH-Greifswald.

M. Dickert, *Perhydrol zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Leuchtgas*. Man setzt zu 10 ccm Perhydrol 75 ccm NaOH von 30° Bé., leitet in den so entstehenden, durch Umrühren verflüssigten Krystallbrei in der DREHSCHMIDT'schen Waschflasche das zu untersuchende Gas (ohne Gefahr bis zu 100 l in der Stunde bei nur einer Waschflasche), spült den Inhalt der Waschflasche in ein Becherglas, säuert mit HCl an, kocht und fällt entweder als $BaSO_4$ oder titriert nach HOLLIGER (Stahl u. Eisen 30. 1376; Ztschr. f. anal. Ch. 49. 84; C. 1910. I. 863; II. 1326). Vorteile dieser Methode sind: sie erfordert bedeutend weniger Zeit als die älteren Methoden; die Verwendung einer Flamme ist überflüssig — ein besonderer Vorteil für Gasanstalten, da so die Schwefelbest. in jedem Raum gestattet ist; sie ermöglicht die Best. des S auch in nicht brennbaren oder bei Anwendung eines Aspirators in unter Unterdruck stehenden Gasen. Thiophen scheint sich der Oxydation zu entziehen, doch ist dessen Menge im Gas so gering, daß der hierdurch entstehende Fehler nicht ins Gewicht fällt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 182—83. 25. 2. Eschweiler Bergwerksverein Alsdorf b. Aachen.)
BLOCH.

V. Auger und M. Gabilon, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Sulfate*. Das auf $\frac{1}{300}$ genaue Verf. besteht in der Reduktion der Schwefelsäure oder der Sulfate durch Jodwasserstoff und der volumetrischen Best. des gebildeten Schwefelwasserstoffs durch eine n.-Jodlsg. HJ wird im Reduktionskolben selbst aus einem Gemisch von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und KJ entw. Das nach $H_2SO_4 + 8HJ = H_2S + 4H_2O + 8J$ in Freiheit gesetzte Jod wird durch Zusatz von phosphoriger S. in HJ übergeführt. Zur Befreiung von Jod läßt man das Gas über CaJ_2 , zur Befreiung von HJ durch eine wss. Lsg. von HJ von höherer Konz. als $HJ + 7H_2O$ streichen, welche durch Zusatz von phosphoriger S. farblos gemacht ist. H_2S wird durch eine Zinkacetatlsg. absorbiert und das Sulfid wie üblich mittels Jod bestimmt. Es sind auf diese Weise bei 80—110° sämtliche Sulfate, außer $BaSO_4$, nach durchschnittlich 20 bis 25 Min. langem Erhitzen vollständig aufgeschlossen. Das Phosphorsäuregemisch darf keine Metaphosphorsäure enthalten, da sonst Reduktion bis zur B. von P und Phosphorwasserstoff geht. Die Luft im Reduktionskolben muß von jeder Feuchtigkeit befreit sein, um die Oxydation von H_2S durch Jod zu vermeiden.

Ein langhalsiger Kolben von etwa 50 ccm Inhalt ist mit einem Glasrohr von etwa 25 cm Länge und 1 cm Durchmesser verbunden, welches 3 cm lang mit Jod gefüllt ist (zur Oxydation von etwa gebildetem Phosphorwasserstoff), sonst mit CaJ_2 . Dann folgen eine Waschflasche mit 5 ccm HJ-Lsg., sodann zwei Waschflaschen mit zusammen 100 ccm Zinkacetatlsg. (25 g im l). Man bringt in den Kolben etwa 20 g Phosphorsäure ($\frac{2}{3}$ einer S. von 60° Bé.), 2 g phosphorige S., 3 g gepulvertes KJ u. etwa 0,2 g des zu bestimmenden, gut pulverisierten Sulfats u. überhitzt, wenn

der App. mit CO_2 gefüllt ist, den Kolben im Ölbad. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 441—43. [20/2.*].) BLOCH.

R. Bernier und G. Péron, *Genau Bestimmung kleiner Jodmengen, allein oder in Gegenwart von verschiedenen Körpern*. Vf. oxydieren das Jodid zunächst nach PÉAN DE SAINT GILLES durch KMnO_4 in alkal. Lsg. zu Jodat und bestimmen sodann letzteres in saurer Lsg. in bekannter Weise, indem sie das auf Zusatz von KJ freigewordene Jod: $5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH} = 6\text{J} + 6\text{CH}_3\text{COOK} + 3\text{H}_2\text{O}$ titrieren. Man verfährt am besten unter Einhaltung folgender Arbeitsweise: Man bringt die 0,01—0,03 g Jod entsprechende Menge Substanz auf ca. 50 ccm, neutralisiert event. vorhandene S., gibt 10 Tropfen Natronlauge und einige Krystalle KMnO_4 hinzu und kocht einige Minuten, wobei die Fl. rot gefärbt bleiben muß. Man entfernt den KMnO_4 -Überschuß durch 5 ccm A., kühlt in fließenden W. ab, füllt auf 110 ccm auf, filtriert 100 ccm ab, versetzt das Filtrat mit 10 ccm Essigsäure und darauf mit 5 ccm 10% ig. KJ-Lsg. und titriert das freigemachte Jod in üblicher Weise. Die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. geben, um 10% vermehrt, mit 0,0127 multipliziert und durch 6 dividiert, die in der Probe enthaltene Jodmenge an. — Die Ggw. von Chloriden, Bromiden, Fluoriden, Chloraten und Bromaten stört nicht, jedoch müssen die Bromate zuerst durch Na-Disulfit zu Bromid reduziert werden. Auch Sulfide, Polysulfide, Sulfite, Hyposulfite, Thiosulfate, Trithionate, Tetrathionate, Arsenite und Antimonite schaden nicht, wohl aber Dithionate, Cyanide, NH_3 und Ammoniumsalze, die zuvor entfernt werden müssen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 242—48. 1/3.) DÜSTERBEHN.

P. L. Hibbard, *Bemerkungen über die Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahlschen Methode*. Vf. benutzte die KJELDAHLSche Methode in derjenigen Modifikation, wobei die so weit zerkleinerte Substanz (1,401 g), daß sie ein 1 mm-Maschensieb passiert, mit 25 ccm H_2SO_4 und 10—12 g einer Mischung von K_2SO_4 mit 5% CuSO_4 behandelt wird. Das späterhin überdestillierende NH_3 wird in $\frac{1}{2}$ -n. HCl aufgefangen und der Überschuß der S. mit $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 unter Benutzung von Cochenille als Indicator zurücktitriert. Man findet so den N-Gehalt in Prozenten ohne weitere Berechnung oder Benutzung von Tabellen. — Vf. fand, daß bei der angegebenen Arbeitsweise zur völligen Zers. von getrocknetem Blute oder Knochenmehl etwa 3 Stdn. nötig sind. Der Stickstoff in Nitraten läßt sich nach ULSCH-STREET in saurer (H_2SO_4)-Lsg. mittels (durch Wasserstoff reduzierten) pulverförmigen Eisens binnen 15 Minuten zu Ammoniak reduzieren; um NH_3 -Verlusten vorzubeugen, muß jedoch genügend verd. H_2SO_4 genommen werden. Unterwirft man Ammoniumsalze der Dest. mit NaOH oder Magnesia, so geht fast alles NH_3 mit 50—75 ccm W. innerhalb der ersten 10—15 Minuten über. Etwa 10 g K_2SO_4 sind völlig hinreichend, um die Zerstörung der N-haltigen Substanz durch H_2SO_4 zu unterstützen; 0,5 g CuSO_4 , dem K_2SO_4 hinzugefügt, beschleunigt die Oxydation fast ebenso sehr wie eine größere Menge, bei der höchstens ein bisher noch unaufgeklärter N-Verlust zu beobachten ist. Das Stoßen bei der Zerstörung läßt sich durch Zugabe von 1—2 g FeSO_4 vermeiden. Verlust an NH_3 während der Digestion mit S. tritt nur ein, wenn zu hoch oder zu lange erhitzt wird, so daß sich ein großer Teil der S. verflüchtigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 463—66. November [29/7.] 1910. Univ. of California. Berkeley, Calif. State Fertilizer Control.) HELLE.

G. Otto Gaebel, *Das Salvarsan beim gerichtlichen Arsennachweis*. Salvarsan wird durch KClO_3 und HCl mineralisiert, gehört also nach der GADAMERSchen Einteilung in die Atoxygruppe. — 1. Qualitative Rkk.: Die Arsenproben nach REINSCH, MARSH u. GUTZEIT fallen positiv aus. Nach SCHNEIDER und FYFE im

HCl-Strom mit oder ohne Zusatz von FeCl_2 destilliert, gibt das Destillat mit BETTENDORFS Reagens im Laufe einiger Stunden braune Flocken. Die biologische Probe mit *Penicillium brevicaula* nach ABEL und BUTTENBERG ergab deutlichen Knoblauchgeruch. — Durch folgende Proben unterscheidet sich das Salvarsan vom mineralischen As. BETTENDORFS Reagens gibt sofort einen gelben, amorphen Nd.; Bräunung oder Abscheidung brauner Flocken entsteht nicht. Beim gelinden Erwärmen erhält man eine klare Lsg., aus der sich beim Erkalten der gelbe Nd. wieder abscheidet. H_2S bewirkt in der angesäuerten Salvarsanlsg. keinen Nd. FeCl_3 erzeugt intensive Verfärbung von Grün in Rot, die noch in einer Verdünnung von 1 : 15 000 erkennbar ist. AuCl_3 ruft augenblicklich eine prächtige tiefrote Färbung hervor. PtCl_4 wird in der Kälte erst allmählich, NESSLEBS Reagens dagegen augenblicklich reduziert. Phosphormolybdänsäure gibt sofort intensive Blaufärbung. Die diazotierte, von überschüssiger HNO_2 durch Harnstoff befreite Salvarsanlsg. gibt mit gesättigter, salzsaurer α -Naphthylaminlsg. allmählich eine rubinrote bis violettrote Färbung, die beim Stehen oder Erwärmen noch intensiver wird. β -Naphthylamin gibt unter den gleichen Bedingungen keine Färbung. Diazotiertes Atoxyl erzeugt mit α -Naphthylamin sofort einen roten, mit β -Naphthylamin einen ziegelroten Farbstoff. Rauchende HCl und HgCl_2 erzeugen in Salvarsanlsg. Ndd.

2. Nachweis von Salvarsan in organischem Untersuchungsmaterial. Mit Salvarsan versetztes Pferdefleisch wurde nach 3, bezw. 14 Tagen mit dem mehrfachen Volumen 96%ig. A. angerührt u. mit einigen Tropfen HCl angesäuert, die Mischung einige Stunden bei gelinder Wärme digeriert, dann filtriert und das Filtrat bei mäßiger Wärme eingedampft. Der Rückstand wurde allmählich mit absol. A. versetzt, bis die dabei entstehende Abscheidung sich nicht mehr vermehrte, das Filtrat hiervon vom A. befreit, der Rückstand in W. aufgenommen und die Fl. filtriert. Dieses Filtrat gab die Rkk. von REINSCH u. GUTZEIT, sowie diejenige mit α -Naphthylamin, nicht aber die BETTENDORFSche Probe, auch nicht eine Fällung mit H_2S . — 3. Quantitative Best. Bei der Zerstörung mit KClO_3 u. HCl und Dest. der M. im HCl-Strom unter Zusatz von FeCl_2 erhielt Vf. anstatt 34,2 nur 29% As. Genaue Best. des As-Gehaltes, wobei die M. durch Salpeterschwefelsäure im Kjeldahlkolben zerstört wurde, ergaben dann, daß das Salvarsan nicht 34,2%, sondern nur 31,6% As enthält, und daß dem Prod. nicht die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{HCl}$, sondern eine 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, zukommt, was dem Vf. von EHRlich bestätigt worden ist. (Arch. der Pharm. 249. 49—56. 17/2.; Apoth.-Ztg. 26. 215—16. 18/3. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. Fresenius und Paul H. M. P. Brinton, *Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid*. Bestimmung in einer reinen Kaliumchloridlösung. 50 cem einer Lsg., enthaltend 0,5156 g KCl, entsprechend 0,3259 g K_2O , wurden in einer Porzellanschale mit 13,5 cem einer Lsg. reinen Platinchlorids, welche im Liter 100 g metallisches Pt enthält, versetzt, auf einem nicht kochenden Wasserbad zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit genügend Alkohol von 80 Vol.-% versetzt, mit einem keulenförmig verdickten Glasstab fein gerieben, auf ein aschefreies Filter filtriert und mit 80%ig. A. ausgewaschen, zunächst bis das Filtrat vollständig farblos ablief und dann noch zwei- bis dreimal. Das Filter mit dem Nd. wurde getrocknet, der Nd. vom Filter getrennt und der auf dem Filter verbliebene Rest mit h. W. gelöst. Diese Lsg. wurde in einer gewogenen Platinschale zur Trockene verdampft, dann die Hauptmenge des Nd. zugefügt, bei 130° getrocknet und gewogen. Der zu wägende Nd. darf keine Knöllchen enthalten, weil diese beim Trocknen das eingeschlossene W. nicht vollständig abgeben. Macht das Zerreiben

in der Platinschale Schwierigkeiten, so löst man den bereits gewogenen Nd. zweckmäßig nochmals in W., dampft vorsichtig zur Trockne und trocknet bei 130° nicht länger als 3 Stdn.

Bei Gemischen der Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid ist es bei annähernd gleichen Mengen zweckmäßig, die Menge der PtCl_4 -Lsg. so zu berechnen, daß man das Gesamtgewicht von NaCl und KCl als NaCl annimmt und noch einen kleinen Überschuß gegenüber der so berechneten Zahl anwendet. Enthält das Lösungsgemisch noch Calciumchlorid, so werden bei viel CaCl_2 zu hohe Resultate an K erhalten, wenn Ca nicht abgeschieden wird, dagegen befriedigende, wenn erst eine Abscheidung von Ca erfolgt. Das Gleiche gilt für die Anwesenheit von ziemlich viel Magnesiumchlorid und Bariumchlorid. — Bei Gemischen von KCl- und NaCl-Lsgg. liefert die Verwendung von 70%ig. A. stets zu niedrige, die von 85%ig. etwas zu hohe, die von 95%ig. befriedigende Resultate; doch empfiehlt es sich, nicht vom 80%ig. abzugehen, da bei stärkerem A. das Natriumplatinchlorid teilweise reduziert werden könnte, so daß dem Nd. etwas NaCl beigelegt sein kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 21—35. [6/11. 1910.] Chem. Lab. FRESENIUS, Wiesbaden.) BLOCH.

R. Fresenius, *Über die Anwendung des Cupferrons in der quantitativen Analyse.* (Vgl. BAUDISCH, Chem.-Ztg. 33. 1298; H. BILTZ und HÖDTKE, Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 426; C. 1910. I. 684. 2139.) Die Ergebnisse der Arbeit des Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Methode mit Cupferron, dem NH_4 -Salz des Nitrosophenylhydroxylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$, sich zur Best. des Eisens auch neben Al, Cr, Mn, Ni, Co, Zn und alkal. Erden gut eignet. Sie bietet daher namentlich ein gutes Mittel, Eisen in gewogenen Ndd. von Eisenoxyd und Tonerde oder auch in Ferri- u. Aluminiumphosphatniederschlägen zu bestimmen, das zweifellos bequemer und sicherer ist als die Trennung mit KOH, u. auch vor der Trennung mit Weinsäure und Ammoniumsulfid entschiedene Vorzüge hat. — Zur Best. des Eisens in Manganerzen eignet sich die Methode sehr gut. Bei der Best. des Mangans im Ferromangan kann man sich der Methode mit gutem Erfolg zur Abscheidung des Eisens bedienen. Bei Manganerzen sind die Schwierigkeiten größer. — Die Kupferbest. nach der Cupferronmethode gibt sehr gute Resultate; sie setzt aber voraus, daß die Lsg. kein Pb u. Bi enthält, so daß sie, wie die meisten übrigen Kupferfällungsarten, erfordert, daß eine reine Kupferlsg. hergestellt wird. (Ztschr. f. analyt. Ch. 50. 35—43. [6/11. 1910.] Chem. Lab. FRESENIUS, Wiesbaden.) BLOCH.

Edward Cahen und Harry F. V. Little, *Waldemar Fischers Abänderung von Volhards Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Mangan und Vergleich mit verschiedenen bekannten Verfahren.* Das Verf. (vgl. FISCHER, Ztschr. f. anal. Ch. 48. 751; The Analyst 35. 80; C. 1910. I. 477) wird eingehend beschrieben u. verglichen mit 1. der Trennung als basisches Acetat und Best. als Mn_2O_4 . — 2. dem Wismutverfahren nach REDDROF u. RAMAGE (Journ. Chem. Soc. London 67. 268; C. 95. I. 1042) mit der Abänderung von BREARLEY u. IBBOTSON (Chem. News 84. 247; C. 1902. I. 69). — 3. PATTINSONS Verfahren (Journ. Soc. Chem. Ind. 10. 337; C. 91. I. 1090). Es diente Bromwasser als Oxydationsmittel; die Dichromatlösung wurde gegen eine MnCl_2 -Lsg. eingestellt und nicht gegen Eisendraht oder Ferroammoniumsulfat, das etwas zu hohe Ergebnisse liefert. Die Übereinstimmung der 4 Verff. ist sehr befriedigend. (The Analyst 36. 52—59. Febr. 1911. [7/12.* 1910].) RÜHLE.

F. Toggenburg, *Über eine abgekürzte Methode zur Erkennung verschiedener Glassorten.* Der Vf. empfiehlt die Anwendung der mikrochemischen Proben von

Mylius und Groschuff (Deutsche Mechan.-Ztg. 1910. 41; Sprechsaal 43. 217; C. 1910. I. 1551) und kritisiert sie in einigen Punkten. Insbesondere erklärt er es für besser, im Platintiegel statt im Porzellantiegel zu arbeiten. — Bei einer Anzahl von nach dieser Methode untersuchten Züricher Glassorten gaben sich zu erkennen: Wiener Normalglas als Kaliumnatriumbleisilicat, Glas für Thermometer als Natriumzinksilicat, schwer schmelzbare Glasröhren als Natriumaluminiumbariumsilicat, Jenenser Geräteglast als Natriumcalciumzinkborosilicat und rheinisches Geräteglast als Kaliumaluminiumzinkmagnesiumborosilicat. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 105—S. 25/2.)

BLOCH.

W. D. Mc Abee, *Das abgeänderte La Wallsche Verfahren zur Bestimmung von Natriumbenzoat in Saucen*. Vf. prüfte das Verf. mit gutem Ergebnisse zunächst an Saucen, denen bestimmte Mengen Natriumbenzoat, dargestellt aus abgewogenen Mengen Benzoesäure durch Lösen in konz. NaOH, zugesetzt worden waren. Weniger gut erschienen anfänglich die Ergebnisse, als Saucen untersucht wurden, in denen zur Konservierung das Natriumbenzoat des Handels gel. worden war; wie ein besonderer Vers. zeigte, enthält das technische Na-Benzooat nur etwa 86,4% reines Salz. Als unter Berücksichtigung dieses Umstandes die erhaltenen Ergebnisse ungerechnet wurden, ergab sich bessere Übereinstimmung; einen dennoch bleibenden kleinen Verlust sucht Vf. durch Verflüchtigung beim Kochen zu erklären. Vf. änderte das von ihm angewandte LA WALL-BRADSHAWsche Verf. weiterhin ab, indem er nicht 200 g der Probe, sondern nur 50 g in Arbeit nahm. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 544. Dezember 1910. Indianapolis, Indiana. State Board of Health, Lab. of Hygiene.)

HELLE.

R. Lund, *Über die Untersuchung des Bienenhonigs unter spezieller Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Bestandteile*. Es sollte an einer Reihe von Natur- und Kunsthonigen die Art und Mengenverhältnisse der N-Substanz festgestellt und deren Bedeutung für die Beurteilung von Honig festgesetzt werden (vgl. WITTE, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 625; C. 1910. I. 572). Nach kritischer Erörterung der gebräuchlichen Untersuchungsverf. werden die Ergebnisse der Unters. von 55 Proben Honig besprochen und angegeben; die Unters. geschah nach den im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ angeführten Verf.; außerdem wurde der N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt. Die Best. der Refraktion mittels des Eintauchrefraktometers von ZEISZ lieferte keine verwertbaren Ergebnisse. Nach BRÄUTIGAM (Pharmaz. Ztg. 47. 109; C. 1902. I. 681) geben alle Honige Rk. auf Eiweiß. Durch Best. des N-Gehaltes des mit Tanninlsg. oder mit einer schwefelsauren Lsg. von Phosphorwolframsäure erhaltenen Nd. konnte Vf. nachweisen, daß etwa die Hälfte der N-Substanz des Honigs aus Eiweiß (Albumin) besteht, der andere Teil wird als Amidstickstoff aufzufassen sein. Der NH₃-Stickstoff ist zu vernachlässigen. Es betrug bei:

	N-Substanz	Albumin	Amidstickstoffsubstanzz	NH ₃
Blütenhonig	0,43 %	0,22%	0,21%	0
	0,45 „	0,20 „	0,24 „	Spur
	0,31 „	0,19 „	0,12 „	0
Kunsthonig	0,106 „	0,02 „	0,08 „	Spur
	0,20 „	0,11 „	0,09 „	0

Der Albumingehalt ist im Kunsthonig sehr gering oder fehlt ganz u. eignet sich somit zur Unterscheidung von Natur- u. Kunsthonig. Zur Fällung des Albu-

mins empfiehlt Vf. Phosphorwolframsäure [2 g gelöst in 20 g H_2SO_4 (1 + 4) und 80 g W.]. Es werden 5 ccm dieses Reagenses zu 20 ccm einer filtrierten, 10%ig. Honigslg. gegeben, mit W. zu 40 ccm aufgefüllt und vorsichtig gemischt. Der Nd. scheidet sich rascher und gleichmäßiger ab als mit Tanninlg., und es werden dieselben Mengen Albumin gefällt wie mit Tanninlg. Die Fällung geschieht in besonderen, den von BARTH für die Gerbsäurebest. in Wein ähnlichen Reagensgläsern. Die Ablesung des Volumens des Nd. in ccm geschieht nach 24 Stdn., es schwankt bei Naturhonigen zwischen 0,60 und 2,7 ccm. Kunsthonige geben keinen oder erheblich weniger Nd. (bis 0,50 ccm). Die Best. des Albuminnd. genügt natürlich nicht immer zur Unterscheidung von Naturhonig und Kunsthonig. Da die N-Substanzen erst im Organismus der Honigen in den Honig gelangen, so müssen sie einen integrierenden Bestandteil des Honigs ausmachen und insbesondere die fällbaren Anteile der N-Substanzen brauchbare Werte zur Beurteilung von Honig liefern. Wenn Kunsthonigen zur Vortäuschung von Naturhonig Eiweißsubstanzen zugesetzt werden sollten, empfiehlt sich die Verwendung der differenzierenden Rkk. von BRÄUTIGAM (l. c.). Die Rk. von LEY fiel bei allen Naturhonigen normal aus, die Rk. von FIEHE überall negativ. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original, insbesondere die diesem beigegebenen Tabellen verwiesen werden (vgl. auch LANGER, Arch. f. Hyg. 71. 308; C. 1910. I. 687). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. I. 38 bis 58. Bern. Lab. von Prof. Dr. SCHAFFER.) RÜHLE.

H. Droop Richmond, *Der Grad der Genauigkeit, mit der Proteine in Milch mittels Aldehydtitration bestimmt werden können.* Bei Ausführung der STEINEGGERschen Aldehydzahl (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 10. 659; C. 1906. I. 236) haben RICHMOND u. MILLER (The Analyst 31. 224; C. 1906. II. 716) Soda durch Strontian ersetzt u. dabei eine etwas höhere Aldehydzahl gefunden infolge des verschiedenen Dissoziationsgrades von Na- u. Sr-Caseinat (vgl. auch ROBERTSON, Journ. of Physical Chem. 14. 601; C. 1910. II. 1392). Eine weitere Fehlerquelle liegt darin, daß, wenn die S. des verwendeten konz. Formalins mit Na_2CO_3 neutralisiert und dann die Lsg. verd. wird, eine deutliche alkal. Rk. eintritt; bei Verwendung von Strontian wird die neutrale Lsg. beim Verdünnen nicht alkalisch. RICHMOND u. MILLER haben aus ihren früheren Ergebnissen (l. c.) als Faktor für die Umrechnung der Aldehydzahl (= cem $\frac{1}{11}$ -n. Alkali auf 1 l Milch) in % Protein den Wert 0,171 berechnet; es geschah dies unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis Casein : Albumin nicht wahrnehmbar schwankt, u. andere Proteine nur in zu vernachlässigender Menge zugegen sind. Zu letzteren gehören auch durch bakterielle und enzymatische Spaltungsvorgänge entstandene Stoffe; hierauf beruht zweifellos das von RICHMOND u. MILLER (The Analyst 31. 317; 33. 113; C. 1906. II. 1690; 1908. I. 1788) beim Altern von Milch beobachtete Steigen der Aldehydzahl. Die nach STEINEGGER (l. c.) zur Entw. der größten Säurewrgk. nötige Menge Formalin (6 cem 40%ig. Formalin) ist nicht völlig genügend.

Zur Best. der Aldehydzahl der Milch versetzt Vf. 10 oder 11 cem Milch mit wenigstens 1 cem 0,5%ig. Phenolphthaleinlg. und neutralisiert mit etwa $\frac{1}{11}$ -n. Strontianlg. Die schwach rosarote Fl. wird mit 2 cem oder mehr 40%ig. Formalins versetzt und bis zum Auftreten derselben Rosafärbung titriert. Die verbrauchten cem Strontianlg. nach Abzug der zum Neutralisieren des Formalins benötigten geben die Aldehydzahl. Die Ergebnisse einer Reihe von Bestst., die durch gleichzeitige Best. der N-Substanzen nach KJELDAHL (Faktor 6,38) kontrolliert wurden, sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus 48 Bestst. der Aldehydzahl ergibt sich als wahrscheinlicher Fehler einer einzelnen Titration $\pm 0,2$; die Unterschiede zwischen berechnetem und gefundenem Proteingehalt schwanken

zwischen $+0,13$ u. $-0,09$; der Umrechnungsfaktor für die Aldehydzahl berechnet sich zu $0,170$, also als praktisch gleich mit den früher gefundenen. (The Analyst 36. 9—11. Januar 1911. [7/12.* 1910.] RÜHLE.

F. Schaffer und Th. von Fellenberg, *Über Kunstkäse*. Zur Best. der Menge des Fettes u. seiner Konstanten wurden benutzt: a) Die Extraktion des im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Käses mit PAe. oder b) mit Ä. — c) Die Lsg. der Eiweißkörper in HCl (D. 1,1) u. Extraktion des Fettes mit Ä. — d) Verreiben von 180 g Käse mit 50 g $CaCl_2$, wobei sich die M. erwärmt. Nach 5 Minuten wird mit 150 bis 200 ccm Ä. geschüttelt; nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird der Ä. abgegossen u. noch 2—3-mal mit Ä. ausgeschüttelt. Die vergleichenden Verss. ergaben, daß das Verf. unter d) am meisten zu empfehlen ist, da das danach isolierte Fett die höchsten u. jedenfalls richtigsten REICHERT-MEISZLSchen Zahlen gibt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 59—64. Lab. des schweiz. Ges.-Amtes.) RÜHLE.

Domenico Ganassini, *Eine neue chemische Reaktion des Blutes*. (Boll. Chim. Farm. 50. 57—67. — C. 1911. I. 174.) GUGGENHEIM.

Harry Steenbock, *Verbesserung der Wileyschen Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten*. Die zur Prüfung nach der WILEYschen Methode nötigen luftfreien Fettscheiben stellt Vf. sich in der Weise her, daß er das geschmolzene Fett auf k. Quecksilber tropfen läßt; die k. gewordenen und erhärteten Scheiben werden mittels k. Stahlspatels in ein verd. Ä. (50%) enthaltendes Becherglas gebracht, das man in einem Exsiccator unter Vakuum setzt. Gewöhnlich sind die Scheiben dann nach weniger als einer Stunde luftfrei. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 480. November 1910. University of Wisconsin. Lab. of Agric. Chemistry.)

HELLE.

F. Schaffer und E. Philippe, *Über die Untersuchung und Definition des Absinthlikörs und seiner Imitationen*. Es sollten die Untersuchungsverf. nachgeprüft und die Begriffsbest. für Absinthlikör und dessen Nachahmungen erörtert werden. Die jetzt gebräuchlichen Verf. sind von SANGLÉ-FERRIÈRE u. CUNIASSE (Ann. Chim. analyt. appl. 8. 17. 41 und 127; C. 1903. I. 543. 673 und 854; sowie Journ. Pharm. et Chim. [6] 17. 169) ausgearbeitet worden; die Best. des giftigen Thujons geschieht nach CUNIASSE (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 133; Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 279; C. 1907. I. 1813) mittels der LEGALSchen Rk., die von ROCQUES (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 227; C. 1908. II. 449) u. von DUPARC u. MONNIER (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 378; C. 1908. II. 1748) abgeändert worden ist. — Die *Best. des Trübungsvermögens* geschieht nach ACKERMANN (Rapport d'expertise. Genève 1908), indem 20 ccm Absinthlikör bei 15° bis zur bleibenden Trübung mit W. versetzt werden; die Anzahl der verbrauchten ccm W. werden als Trübungskoeffizient bezeichnet. Bei Ggw. von Harzen neben dem äth. Öl vermehrt sich die Trübung. Dies Verf. ist nach DUPARC (Rapport d'expertise sur les imitations de l'absinthe. Genève 1908) ungenau, da die verschiedenen äth. Öle verschieden viel W. bis zur beginnenden Trübung brauchen; außerdem sei ein Zucker- u. Harzgehalt zuvor durch Dest. zu beseitigen.

Die Unterss. der Vf. ergaben, daß es sich empfiehlt, auf die Best. des Trübungsvermögens zu verzichten, da die Feststellung der eintretenden Trübung unsicher, u. der Beginn der Trübung abhängig ist vom jeweiligen Gehalt des Likörs an A. u. äth. Öl; je weniger A. zugegen ist, um so eher wird bei gleichbleibendem Gehalt an äth. Öl die Trübung eintreten, u. bei gleichbleibendem Gehalt an A., je höher der Gehalt an äth. Öl ist.

Bei Ausführung der LEGALSchen Rk. zum *Nachweis des Thujons* empfiehlt es

sich, zur Verschärfung der Rk. nach dem Zusatz von Nitroprussidnatrium u. NaOH umzuschütteln u. etwa $\frac{1}{2}$ Minute zu warten; erst dann ist Essigsäure zuzusetzen. Die LEGALSche Rk. ist in Absinth und in stark verd. Lsgg. reinen Thujons nur schwer oder nicht erhältlich; es gelingt, durch fraktionierte Dest. eine Anreicherung an Thujon bei höherem Alkoholgehalt in den letzten, alkoholarmen Fraktionen zu erzielen, bei niedrigem Alkoholgehalt in den ersten Fraktionen. Ein hoher Alkoholgehalt wirkt für den Thujonachweis abschwächend. Bei Versuchen mit reinem Thujon betr. Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der LEGALSchen Rk. konnte bei Anwendung des Fraktionierverf. auf 100 cem Lsg. Thujon noch in einer Verdünnung 1:50 000 nachgewiesen werden. Anis-, Sternanis- u. Fenchelöl (selbst aus den betr. Pflanzenteilen durch Dest. mit Wasserdampf hergestellt) geben die LEGALSche Rk. nicht; echter Drusen- u. Tresterbranntwein geben die Rk. Selbstdargestelltes Öl aus „großem“ Absinth in 1%ig. Lsg. in verd. A. gab die Rk. stärker als Öl aus „kleinem“ Absinth. Kümmelöl in 1%ig. alkoh. Lsg. gibt eine schwache Rk. nach LEGAL, die bei einer Verdünnung 1:1000 nicht mehr eintritt. Den Befund von ROCQUES (l. c.), daß Carvon u. Aceton durch Kochen mit Anilinosphosphat ebensowenig wie Thujon beeinflußt wird, bestätigen Vf. Eine nach LEGAL auftretende Rotfärbung kann danach auch von dem unschädlichen Carvon herrühren. Denaturierter Spiritus gibt nach LEGAL eine deutliche Rotfärbung, vielleicht infolge eines Gehaltes an Aceton oder Methylketon. Den Befunden von DUPARC und MONNIER (l. c.) können Vf. beitreten; die Annahme jener, daß nun eine eindeutige Rk. auf Thujon gegeben sei, ist nach Vf. indes mit Vorsicht aufzufassen. Ein Verf., um Verwendung von Absinthkraut bei Herst. von Likören sicher nachzuweisen, gibt es schon deshalb nicht, da Thujon auch in anderen hierbei verwendeten Pflanzen (Rainfarn und Salbei) vorkommt.

Die weiteren Ausführungen betreffen die Begriffsbest. für Absinthlikör und seine Nachahmungen; für letztere kommt neben der Ähnlichkeit der Eigenschaften besonders der Gehalt an äth. Öl in Betracht, der möglichst herabzusetzen ist. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 1—13. Lab. d. schweiz. Ges.-Antes.) RÜHLE.

J. Jeanprêtre, *Bericht über die Grundlagen der Weinbeurteilung*. Kritische Erörterung der auf Grund von Grenzzahlen in der Schweiz geübten Weinbeurteilung. Insbesondere werden die von BLAREZ aufgestellten Regeln (vgl. HALPHEN, Ann. Chim. analyt. appl. 13. 173; C. 1908. II. 351) besprochen und verbessert. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 19—37. Neuchâtel.) RÜHLE.

E. H. Hankin, *Reaktionen auf Cocain und gewisse andere Anaesthetica*. Vf. hat die Permanganatprobe auf Cocain von AUTENRIETH („Detection of poisons“, translated by WARREN, pg. 85) etwas abgeändert u. erreicht, daß äußerst geringe Mengen von Cocain leicht entdeckt und unterschieden werden können von Tropacocain und anderen Ersatzmitteln. Es wird zu dem Zwecke das Cocain in einer gesättigten oder halbgesättigten Lsg. von Alaun gel. und ein Tropfen dieser Lsg. auf ein auf einem Objektträger befindliches Permanganathüütchen (erhalten durch Eintrocknenlassen eines Tropfens einer starken KMnO_4 -Lsg.) gebracht, mit einem Deckglas, ohne damit zu reiben, bedeckt und u. Mk. beobachtet; nach 1—2 Min. bilden sich zahlreiche Krystalle von Cocainpermanganat. Von den Cocainersatzmitteln geben Alipin, Tropacocain u. Scopolamin auch krystallinische Verb. mit Permanganat, die sich sicher voneinander und von Cocainpermanganat unterscheiden lassen. β -Eucain, Stovain, Novocain, Holocain und Nirvanin geben keine krystallinischen Verb. damit; für diese Substanzen liefert SAPORETTIS Bromwasserreaktion (Boll. Chim. Farm. 48. 479; C. 1909. II. 1015) ein Mittel zur

Unterscheidung. (The Analyst 36. 2—6. Januar 1911. [7/12.* 1910.] Agra [Indien].
The Government Laboratory.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Bernh. Müller, *Metallische Reflexe auf Glas (Reduktionsfarben)*. Es werden Methoden angegeben, durch welche in einfacher Weise hübsche Verzierungen durch metallisch schimmernde Farben in gedämpften Tönen hervorgebracht werden können. Die Methoden beruhen auf dem Auftragen u. der Reduktion von je nach den Farbentönen verschieden zusammengesetzten Mischungen von Silber-, Kupfer- und Wismutverbb. Über die Einzelheiten und Technik der verschiedenen Verff. sei auf das Original verwiesen. (Sprechsaal 44. 130—31. 2/3. 144—46. 9/3. Chem. Lab. Fachschule f. Glasindustrie Zwiesel im bayr. Wald.) BLOCH.

Hugo Hermann, *Graphische Darstellungen als Hilfsmittel bei der Berechnung von Glasuren*. Vf. beschreibt eine Methode, die bei der Berechnung von Glasuren vorkommenden Rechenoperationen auf einfache Ablesungen an Maßstäben, bezw. einem von parallelen Geraden geschnittenen Strahlenbündel zurückzuführen. (Sprechsaal 44. 99—100. 16/2. Teplitz-Schönau. Fachschule.) GROSCHUFF.

A. Berge, Bunzlauer Braun. Der Vf. bespricht die Erzeugung der braunen Bunzlauer Glasur und die *Anwendung von Rutil* dazu auf den Vorschlag von PUKALL hin. Eine solche Glasur ergab die Formel $3,72\text{SiO}_2 \cdot 0,04\text{TiO}_2 \cdot 0,54\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,22\text{FeO} \cdot 0,31\text{CaO} \cdot 0,09\text{MgO}$ und $0,37\text{K}_2\text{O}$. Ein Zusatz von Eisenoxyd und Rutil zur farblosen Glasur ergibt eine Masse, die ein vollwertiger Ersatz für die Lehmglasur ist. (Sprechsaal 44. 127—30. 2/3. Lab. der keram. Fachschulen. Bunzlau.) BLOCH.

E. Weintraub, *Gußkupfer von hoher elektrischer Leitfähigkeit*. Die geringe Leitfähigkeit gegossenen Kupfers ist auf die Löcher und Höhlungen zurückzuführen, die durch Abgabe des von dem geschmolzenem Metall absorbierten Sauerstoffs entstehen. Durch Zugabe geringer Mengen desoxydierend wirkender Mittel, wie Zink, Magnesium, Phosphor etc., läßt sich diesem Übelstande wohl begegnen, aber alle diese Mittel haben die Eigenschaft, mit Kupfer Verbb. einzugehen, und daher ist meist auch die elektrische Leitfähigkeit dieser Legierungen nur eine geringe. Nach Verss. des Vfs. ist das Bor ein Mittel, das zwar desoxydierend wirkt, das sich aber bei der Schmelztemp. des Kupfers nicht mit diesem verbindet; das borhaltige Kupfer weist nun hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Es ist aber nicht nötig, zur Erzeugung von Gußkupfer mit hoher elektrischer Leitfähigkeit das reine Element Bor zu verwenden, sondern das vom Vf. als „Borsuboxyd“ bezeichnete Prod., das bei der Reduktion von Borsäureanhydrid mit Magnesium entsteht und Magnesiumborat und Borsäureanhydrid neben Borsuboxyd enthält, ist ebensogut verwendbar; man kann mit dem Zusatze bis auf $\frac{1}{30}\%$ Borsuboxyd herab- und bis auf etwa 1% heraufgehen, ohne daß die Leitfähigkeit oder die mechanischen Eigenschaften des Gußkupfers sich irgendwie ändern. Verwendet man das Reduktionsprod. des Borsäureanhydrids direkt in Menge von $1-1\frac{1}{2}\%$ (entsprechend $0,08$ bis $0,1\%$ Suboxyd), so resultiert ein Guß mit mindestens 90% Leitfähigkeit, und diese steigt sogar auf $97,5\%$, wenn das verwendete Kupfer möglichst rein war. Die sonstigen mechanischen Eigenschaften des gegossenen borhaltigen Kupfers sind folgende: Dehnbarkeit 24350; Elastizitätsgrenze 11450; Ausdehnung $48,5\%$. Das „borisierte“ Kupfer ist also ein sehr schätzbares Material, das besonders für den Bau elektrischer Maschinen geeignet sein dürfte; die Kosten der Darst. sind nur

gering. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 477—78. November 1910. West Lynn, Mass. Research Lab., Gen. Elec. Co.)

HELLE.

Edwin Roy Watson, Anacul Chandra Sircar und Jatindra Mohan Dutta, *Die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution von Monoazofarbstoffen und ihrer Echtheit gegen Licht und andere Agenzien.* Durch Einführung von OH, SO₃H, CO₂H, Br und NO₂ in die Moleküle des Benzolazophenols und Benzolazoanilins wurde eine Anzahl von Monoazofarbstoffen erhalten, deren Ausfärbungen auf Wolle, zum Teil einfach in saurer Lsg., zum Teil auf Chrombeize hergestellt, auf Licht-, Seifen-, Alkali- und Säureechtheit untersucht wurden. In einer Tabelle werden die Resultate der Unters. folgender Farbstoffe mitgeteilt: Benzolazophenol, Benzolazoresorcin, Azophenol, p-Sulfobenzolazophenol, Benzolazophenol-o-sulfosäure, Sulfobenzolazophenolsulfosäure, Sulfobenzolazophenoldisulfosäure, m-Carboxybenzolazophenol, Benzolazosalicylsäure, p-Brombenzolazophenol, Benzolazodibromphenol, p-Nitrobenzolazophenol, Benzolazo-o-nitrophenol, p-Sulfobenzolazonitrophenol, p- u. m-Aminoazobenzol, o-Aminoazotoluol, Chrysoidin, Azoanilin, p-Sulfobenzolazoanilin, Helianthin, Benzolazodibromanilin und dessen Sulfosäure, m-Nitrobenzolazoanilin, ferner Orange II, Metanilgelb und Naphtholgelb S.

Die Lichtechtheit des Benzolazophenols wird durch Einführung der Sulfo- gruppe nicht oder in günstigem Sinne beeinflusst, durch Hydroxyl oder Amino in beiden Kernen verschlechtert. Brom bewirkt auf der Benzolseite keine wesentliche Veränderung, auf der Phenol-, bzw. Anilinseite (in Benzolazoanilin) verringert es die Lichtechtheit etwas. Umgekehrt ist die Nitrogruppe auf der Phenol- oder Anilinseite ohne wesentliche Einw., während sie auf der Benzolseite entschieden ungünstig wirkt. Besonders bemerkenswert ist der ungünstige Einfluß der Carboxylgruppe auf der Benzolseite. — In bezug auf Seifen- und Alkaliechtheit entspricht von den untersuchten Farbstoffen nur Benzolazosalicylsäure höheren Anforderungen; die übrigen Farbstoffe verlieren bei den Echtheitsproben 50—100%. Die Sulfo- gruppe verringert die Seifen- u. Alkaliechtheit stark, die Hydroxylgruppe mehr als Amino, die Nitrogruppe ist ohne wesentliche Einw.; Brom verbessert die Echtheit im Benzolazophenol, besonders auf der Phenolseite. Carboxyl ist auf der Benzolseite ohne wesentliche Einw., erhöht dagegen in o-Stellung zum OH (auf Chrombeize) die Echtheit außerordentlich. Die Verss. zeigen, daß das Abziehen eines Farbstoffes durch Seife und Alkalien nicht allein auf Ggw. stark saurer Gruppen zurückzuführen ist. — Die Säureechtheit ist bei den meisten der untersuchten Farbstoffe gut, am geringsten beim Chrysoidin; sie ist zum großen Teil von physikalischen Eigenschaften, z. B. Löslichkeit in W., abhängig. — Ersatz des Benzolkernes durch Naphthalin beeinträchtigt die Lichtechtheit.

Sulfobenzolazoanilin bildet, entgegen GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2184), einen purpurroten Niederschlag, ll. in W. und A. NH₄-Salz, gelbe Blättchen. — K·C₁₂H₁₀O₃N₃S, goldgelbe Krystalle (aus W.), u. Mk. hexagonale Platten. — Eine *Sulfosäure des Benzolazodibromanilins*, SO₃H·C₆H₄·N:N·C₆H₂Br₂NH₂ oder C₆H₅·N:N·C₆HBr₂NH₂·SO₃H, entsteht durch 4-stdg. Erhitzen des Farbstoffes mit rauchender H₂SO₄ auf dem Wasserbad; dunkelrote Krystalle. — K-Salz, orange- gelb, l. in W., wl. in Kalilauge. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 6—9. 16/1. 1911. [12/12.* 1910.])

HÖHN.

E. F. Scherubel und E. S. Wood, *Chromfarbenanalyse.* Vff. analysierten ein Gemisch von BaSO₄, SiO₂, PbCrO₄, PbO, Fe₂O₃, ZnO, CaSO₄ u. CaCO₃ in folgender Weise: Durch Auflösen in konz. HCl, zweimaliges Abrauchen mit HCl zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit sd. W. wurden BaSO₄ und SiO₂ abgetrennt; die Kieselsäure wurde mittels Fluorwasserstoff bei Ggw. von etwas H₂SO₄ ver-

flüchtig, so daß schließlich BaSO_4 überblieb. Aus dem Filtrat vom Unl. wurde CaSO_4 in der Siedehitze mittels BaCl_2 gefällt. Zur Ermittlung des Gehaltes an ZnO und CaCO_3 wurde das Gemisch mit Essigsäure behandelt; Zink und Blei wurden aus der essigsäuren Lsg. mittels H_2S gefällt und im Filtrat davon das Calcium als Oxalat. Das Gemisch von ZnS und PbS wurde in h. verd. HCl gel., die Lsg. mit Na-Acetat versetzt und das Blei mittels K_2CrO_4 , das Zink im Filtrat davon mittels überschüssigem Na_2CO_3 gefällt. Zur Best. des Eisenoxyds wurde das Ganze mit NaOH und W. erhitzt — die Lsg. liefert beim Ansäuern mit Essigsäure PbCrO_4 — u. das zurückbleibende Gemisch von SiO_2 , BaSO_4 , Fe_2O_3 u. PbO mit h. konz. HCl behandelt; die salzsaure Lsg. ward mit NH_3 neutralisiert und dann mittels H_2S das Blei beseitigt. Aus dem von H_2S befreiten und mit HNO_3 oxydierten Filtrat wurde das Eisen mittels Ammoniak gefällt. Zur Ermittlung der Menge des Bleioxyds wurde der oben schon erwähnte salzsaure Auszug benutzt u. in diesem nach Zusatz von Na-Acetat u. etwas Essigsäure das Blei als Chromat niedergeschlagen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 482—83. November 1910. Chicago, Ill., Chem. Lab. SWIFT and Co.) HELLE.

O. Miller, *Zur Mercerisation der Cellulose*. Replik gegen Cross (S. 519). Zu den Vers. des Vfs. hatte durch Kochen mit 1%ig. NaOH gereinigtes Baumwollgewebe gedient, also eine von β -Cellulose freie Cellulose. In den rückständigen Mercerisationslaugen konnte „gelöste Cellulose“ nicht nachgewiesen werden. — Durch Mercerisieren von 100 Tln. bei 95° getrockneter Cellulose bei 8° mit 30%ig. NaOH , Neutralwaschen mit W. , verd. HCl und W. , Trocknen an der Luft, dann bei 95° wurden erhalten: 99,6 Tle. mercerisierte Cellulose, 0,26 Tle. schwebende Körper, 0,14 Tle. Verluste. Daraus geht hervor, daß die Mercerisation nicht nur ohne Gewichtszunahme von statten geht, sondern entgegen der Ansicht von SCHWALBE (S. 519) auch keine merkbare Zers. der Cellulose zur Folge hat. — Die Geschwindigkeit, mit der mercerisierte Cellulose W. abgibt (an geschmolzene CaCl_2 , schließlich H_2SO_4), ist keine gleichförmige, wie für Hydratwasser zu erwarten, sondern sie nimmt mit der Zeit beständig ab, entsprechend dem Verhalten der Kolloide bei der Entwässerung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 728—31. 11/3. [27/2.*] Moskau. PROCHOROFFSche Drei-Berge-Manufaktur.) HÖHN.

Oscar Hagen, *Ein Beitrag zur Fabrikation des Knallquecksilbers*. Vf. gibt eine ausführliche Vorschrift zur Darst. und Reinigung des Knallquecksilbers im Großen mit Abbildungen und zahlreichen technischen Details. Verschiedene falsche Literaturangaben werden richtig gestellt; z. B. erfolgt die Aufbewahrung des fertigen Prod. nicht trocken in kleinen Mengen in Papier, sondern feucht in großen Quantitäten in Kellern. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 4—7. 1/1. 28 bis 31. 15/1. 44—49. 1/2. Dresden.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12^m. Nr. 233 023 vom 10/7. 1909. [27/3. 1911].

Kreidl & Heller, Wien, *Verfahren zur Herstellung von reinem Thornitrat und einer Thornitratmasse für Gasglühlichtkörper*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rohthorverbb. mit organischen Schwefelsäureverbb., wie Alkyl-, insbesondere Äthylschwefelsäure, behandelt werden und das durch fraktionierte Krystallisation gewonnene reine Thoralkylsulfat in üblicher Weise in Thornitrat übergeführt wird. Um für die Gasglühlichtfabrikation ein besonders geeignetes

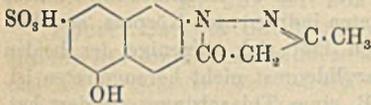
Thornitrat zu erhalten, soll die Umsetzung nicht vollständig durchgeführt werden. Ein geringer Gehalt an Thoralkylsulfat ergibt ein Thornitrat, das sich zur Herst. von Glühkörpern viel besser eignet als reines, da es beim Glühen ein äußerst voluminöses elastisches Oxyd ergibt. Überdies ermöglicht dieser Gehalt an Alkylsulfat auch noch die Herst. eines Thornitrats von hohem Glührückstand und trotzdem vollständig leichter Löslichkeit.

Kl. 12n. Nr. 232985 vom 25/7. 1909. [29/3. 1911].

Ludwig Hirt, Grevenbroich, Rhld., *Verfahren zur Aufarbeitung von Beizlaugen unter Verwendung von Metall als Neutralisationsmittel*. Die Abstumpfung des Säuregehalts der Beizlauge erfolgt vor der Verdampfung, und die Regulierung des Säuregehalts wird durch die Mutterlauge und die Dauer des Durchlaufs durch das Metall bewirkt.

Kl. 12p. Nr. 233068 vom 27/1. 1910. [25/3. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Oxy- β -naphthylpyrazolonmonosulfosäuren*. Die β -Naphthylpyrazolondisulfosäuren, die man aus den β -Naphthylhydrazindisulfosäuren durch Einw. von Acetessigester erhalten kann, werden beim Verschmelzen mit Alkalien



ohne Spaltung glatt in Oxynaphthylpyrazolonmonosulfosäuren übergeführt. — *Oxy-naphthylpyrazolonsulfosäure* (aus β -Naphthyl-5,7-disulfosäure- β -methyl-5-pyrazolon) ist ein weißes, kristallinisches Pulver, in

k. u. verd. SS. unl.; in h. W. u. h. verd. SS. wl.; in h. A. u. in Ä. wl.; liefert in saurer Suspension mit salpetriger S. eine gelbe unl. Nitrosoverb.

Kl. 21r. Nr. 232994 vom 2/3. 1910. [29/3. 1911].

Emil Podszus, Rixdorf, *Elektrische Dampfampe*. Die aus einem schwer schmelzbaren Metall bestehende Kathode ist an ihrem der Anode zugewandten Ende von so kleiner Oberfläche, daß sie durch die an ihr auftretende Stromarbeit auf so hoher Temp. erhalten wird, daß aus ihr ein Strom von niederer Spannung austreten kann.

Kl. 21r. Nr. 233125 vom 19/8. 1910. [28/3. 1911].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Elektrode für Flammenbogenlampen* aus Titanearbid, Calciumfluorid, Kryolith u. Kohle. Der freie KW-stoff tritt zusammen mit dem Carbid in den Lichtbogen ein u. vergrößert dessen Leitfähigkeit. Das Calciumfluorid und Kryolith schmelzen mit dem Titanearbid und der Kohle zusammen und bewirken, daß die Menge und die Mengenverhältnisse von Carbid und Kohle, die in den Bogen eintreten, wesentlich konstant bleiben. Außerdem vergrößert das Calciumfluorid u. die Kohle den Durchmesser des Lichtbogens; der Kryolith führt demselben gelbe Lichtstrahlen zu.

Kl. 22b. Nr. 233036 vom 30/1. 1910. [28/3. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe*. Man gelangt zu wertvollen, nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen, wenn man in die Aminogruppe der Leukoverbb. aus 1 Mol. m-Aminobenzaldehyd — oder seiner Kernsubstitutionsprodd. — und 2 Mol. einer aromatischen Oxycarbonsäure eine oder zwei Benzylgruppen einführt und die benzylierten Leukoverbb. entweder als solche oder nach erfolgter Sulfierung durch Oxydation in Farbstoffe überführt. Die Farbstoffe sind

typische Beizenfarbstoffe; sie färben Wolle in saurem Bade mehr oder weniger intensiv rot an; durch Nachbehandlung der Färbungen mit Chrom erhält man blaue Nuancen, welche sich durch ihre gute Walk-, Potting- und Lichtechtheit auszeichnen.

Kl. 22b. Nr. 233038 vom 1/1. 1910. [25/3. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von bromhaltigen, als Küpfenfarbstoffe verwendbaren Anthrachinonderivaten*. Aus den gemäß Patent 221853 (C. 1910. I. 2039) darstellbaren Anthrachinonacridonen lassen sich durch Bromieren sowohl Monobrom- wie Dibromsubstitutionsprodd. darstellen. Die Einführung des Broms kann nach den für diesen Zweck üblichen Methoden erfolgen. Durch den Eintritt des Broms erhalten die Farbstoffe eine etwas lebhaftere Nuance und erhöhte Intensität. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Bromierung von *Methylanthrachinonacridon*, von *Anthrachinonacridon* und von *Anthrachinondiacyridon*.

Kl. 22b. Nr. 233072 vom 24/4. 1910. [25/3. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung acidylierter schwefelhaltiger Anthrachinonderivate*. Erhitzt man die Monobenzyliden- oder Monobenzyl-derivate des 2,6- oder 2,7-Diaminoanthrachinons mit Schwefel mit oder ohne Zusatz eines geeigneten indifferenten Körpers, so erhält man schwefelhaltige Küpfenfarbstoffe. In diesen läßt sich diejenige der beiden Aminogruppen, an welche der Benzyl- oder Benzylidenrest nicht herangetreten ist, und welche daher nicht mit Schwefel unter B. eines Thiazolringes reagiert hat, acidylieren. Hierbei werden Farbstoffe erhalten, welche sich durch ihre Intensität und ihre guten Färbeeigenschaften auszeichnen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Acetylierung und die Benzoylierung des Schwefelfarbstoffs aus der Monobenzylidenverb. des 2,6-Diaminoanthrachinons.

Kl. 22b. Nr. 233126 vom 24/12. 1909. [28/3. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter Wollfarbstoffe der Anthracenreihe*. Während bei den aus p-Toluidin erhältlichen Arylaminoanthrapyridonen die Bedingungen, unter denen die Sulfurierung vorgenommen wird, in bezug auf die Nuance der resultierenden Farbstoffe ohne merklichen Einfluß bleiben, zeigen die Anilinderivate die überraschende Eigenschaft, bei energischerer Sulfurierung Farbstoffe mit abweichenden wertvollen Nuancen zu liefern. So erhält man z. B. aus den *4-Phenylamino-1-anthrapyridonen* beim Sulfurieren mit Schwefelsäuremonohydrat die bekannten violettroten Farbstoffe, mit 10 bis 20% Oleum hingegen lebhaft ponceau- bis scharlachrote Farbstoffe. Die Eigenschaft, solche Polysulfosäuren mit abweichenden Nuancen zu bilden, ist allen Derivaten eigen, bei welchen im aromatischen Aminrest die p-Stellung unbesetzt ist.

Kl. 22e. Nr. 232995 vom 3/3. 1909. [25/3. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen und Farbstoffzwischenprodukten der Thionaphthenreihe aus Diphenylabkömmlingen*. In den Diaminen der Diphenylreihe, wie z. B. Benzidin, Tolidin usw., oder in deren Kernsubstitutionsprodd. kann man die Aminogruppe leicht durch die S-CH₃-COOH-Gruppe ersetzen. Läßt man auf die dabei erhaltenen Verb. kondensierende Mittel, wie z. B. Schwefelsäure, Chlorsulfosäure, Phosphorsäureanhydrid, in Ggw. oder Abwesenheit von Flußmitteln einwirken, so erfolgt in erster Phase Ringschluß unter B. farbloser, bezw. wenig gefärbter Verb., die als Thionaphthen-derivate der entsprechenden Diphenylverb. anzusehen sind. Die Rk. läßt sich in

diesem Punkt unterbrechen; sie kann aber auch weiter gehen, wobei dann entweder Küpenfarbstoffe oder — sofern Schwefelsäure oder Chlorsulfosäure als Kondensationsmittel gedient haben — deren Sulfosäuren gebildet werden. Die erwähnten farblosen Zwischenprodd. lassen sich auch in anderer Weise in Küpenfarbstoffe überführen, indem man sie nämlich mit äquivalenten Mengen solcher Verbb. kondensiert, welche eine reaktionsfähige CO-, CS-, C = N·C₆H₅- etc. Gruppe enthalten oder aber in analoger Weise zu reagieren vermögen. Solche Verbb. sind z. B. Benzaldehyd, Isatin, Acenaphthenchinon, Isatinanilid, Thioisatin, Diketodihydrothionaphthen etc. und ihre Derivate. Anstatt der einheitlichen Substanzen können auch äquimolekulare Gemische zweier unter sich verschiedener Verbb. der oben genannten Art benutzt werden. Man erhält auf diese Weise neue einfache oder gemischte Küpenfarbstoffe. — *Bistylthioglykolsäure* (aus dem entsprechenden Disulfhydrat und Chloressigsäure) krystallisiert aus 50%ig. Essigsäure in glänzenden Blättchen, F. 167—168°; in heißen Wasser wl., in Ä. und Bzl. l., in Eg. und Spiritus ll. Sie gibt mit Chlorsulfosäure *Bistylorxythionaphthen*, hellgelbes Pulver, in Eg. l., in verd. Natronlauge ll.; läßt sich in ätz- oder sodaalkal. Lsg. mit Diazoverbb. kuppeln. Mit Ferricyankalium entsteht ein blauer Farbstoff, der sich mit Hydrosulfit verküpen läßt und Baumwolle blau anfärbt.

Kl. 22r. Nr. 232666 vom 1/4. 1910. [17/3. 1911].

Robert Carlyle Child und **James Johnston**, London, *Verfahren zur Herstellung von für Druckerschwärze und lithographische Tinte verwendbaren Farbstoffen aus Kohle, Schiefer, Jett od. dgl. Mineralien*. Die Ausgangsstoffe werden in bekannter Weise fein gemahlen, worauf das Mahlgut in Staubform von einem kräftigen Luftstrom fortgeführt und gegen Aufschlag-, bezw. Ablenkungsflächen geschleudert wird, so daß die fremden Beimengungen herabfallen, und ein gereinigtes und auch seiner eigenen Feinheit nach sortiertes Produkt in geeigneten Kammern gesammelt wird.

Kl. 22b. Nr. 232624 vom 23/3. 1909. [17/3. 1911].

Kuno Bedenk, Karlsruhe, *Färbender Lack für Metalle und ähnliche Stoffe*. Zu gebräuchlichen Spiritus- oder Terpentin- oder fetten Lacken werden die Salze organischer, Farbstoff bildender Basen und zugleich deren Oxydationsmittel oder Schwefel oder Schwefelverbb., die auch in A. oder Ä., Terpentin oder Anilinöl l. sind, zugesetzt, so daß zugleich mit dem Trocknen des Lackes auch die Oxydation, bezw. das Schwefeln der Farbstoff bildenden Körper vor sich geht.

Kl. 23b. Nr. 232794 vom 2/10. 1909. [20/3. 1911].

Fritz Schwarz, Zehlendorf b. Berlin, *Verfahren zur Entfernung der spezifisch schweren Ölanteile aus Mineralöldestillaten*. Aus den Mineralöldestillaten werden die spezifisch schweren Anteile, die beim Erhitzen vorharzen, mit Aceton herausgelöst. D.¹⁵ 0,900 kann z. B. durch zweimalige Behandlung mit dem gleichen Volumen Aceton zerlegt werden in 85% eines Öles D. 0,884 (in Aceton nicht gelöst) u. 15% eines Öles D. 0,980. Die in die Acetonlsg. übergegangenen spezifisch schweren Bestandteile können mannigfache Verwendung finden, z. B. als Zusatz zu Maschinenschmierfetten, Wagenschmieren u. dgl.

Kl. 26b. Nr. 233127 vom 20/11. 1909. [28/3. 1911].

Paul Edmond Jeanneret und **Charles Chapoy**, Yverdon (Schweiz), *Fester Calciumcarbidkörper, zusammengesetzt aus körnigem Carbid, einem Mineralöl, einem bei gewöhnlicher und bei der durch die Acetylenentwicklung erzeugten Temperatur festen und vom Wasser unangreifbaren Bindemittel und einem im Wasser löslichen*

Stoff, gekennzeichnet durch den Zusatz eines Stoffes, der bei der Berührung mit W. erhärtet und, wenn er außer Berührung mit demselben gebraucht wird, rasch trocknet.

Kl. 26 a. Nr. 233155 vom 19/6. 1909. [1/4. 1911].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 11/7. 1908 ist anerkannt.)

Elmon Lawrence Hall, Portland, Oregon, V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Kohlendgasen durch Erhitzen derselben zwecks Überführung des Schwefels in lösliche Schwefelverbindungen*. Das Gas wird erst nach der Entziehung des in ihm bereits enthaltenen Schwefelwasserstoffs erhitzt und sodann durch einen zweiten Reiniger geführt.

Kl. 30 h. Nr. 232798 vom 4/12. 1909. [23/3. 1911].

Chemische Fabrik Reisholz, G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung eines Präparats aus Bärentraubenblättern, das sämtliche wirksamen Bestandteile der Blätter enthält*, dadurch gekennzeichnet, daß man die zerkleinerten Blätter nacheinander mit Äthyläther oder Benzin, verd. Weingeist und h. W. auszieht, die einzelnen Auszüge für sich bei möglichst niedriger Temp. eindampft und die Rückstände schließlich miteinander mischt.

Kl. 30 i. Nr. 232948 vom 25/5. 1909. [24/3. 1911].

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg, Baden, *Desinfektionsverfahren*. Es werden halogenierte Naphthole, die nicht mehr als 4 Halogenatome enthalten, in freier oder gebundener Form verwendet. Die verschiedenen Halogen- β -naphthole wirken auf die verschiedenen Bakterien sehr verschieden stark ein. Z. B. wirken *Tri- und Tetrabrom- β -naphthol* auf Staphylo- u. Streptokokken, *Dichlor- β -naphthol* auf Paratyphusbacillen, *Dibrom- β -naphthol* auf Bact. coli besonders stark.

Kl. 40 c. Nr. 232928 vom 15/5. 1909. [25/3. 1911].

Augustin Leon Jean Queneau, Philadelphia, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung von Zinkerzen im elektrischen Ofen unter Benutzung eines flüssigen Heizwiderstandes*. Es wird ein Drehofen verwendet. Als fl. Widerstand, der die beiden Pole der elektrischen Stromleitung verbinden soll, wird ein Stoff gewählt, der schwerer als die Erzbeschickung ist.

Kl. 42 i. Nr. 232677 vom 30/6. 1910. [20/3. 1911].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 20/7. 1909 ist anerkannt.)

Ernest Pierre Pierre, Paris, *Vorrichtung zum Messen des in einer Flüssigkeit enthaltenen reinen Alkohols, bei der zwei Schwimmer die Steuerung der Abschlußorgane vermitteln*. Mit der eigentlichen Meßkammer ist ein Saugheber zum Ansaugen der Fl. verbunden, der aus zwei Rohren gebildet wird, zwischen denen eine in einem dichten Gehäuse schwingende Kippschale zwecks plötzlicher Entleerung der Meßkammer eingeschaltet ist, und von denen das eine von der Meßkammer ausgehende Rohr durch den einen Schwimmer freigegeben, bezw. verschlossen wird.

Kl. 74 b. Nr. 232823 vom 28/8. 1909. [23/3. 1911].

Hans Breitbart, Duisburg-Beeck, *Verfahren zum Anzeigen und zur Feststellung des Prozentgehaltes von entzündbaren Beimengungen in der Luft*. Dem zu prüfenden Gemisch wird ein gewisser Prozentsatz eines sich leicht verflüchtigen flüssigen Brennstoffes beigemischt.