

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 25.

21. Juni.

## Apparate.

H. Gödecker und R. Rose, *Neuer Kühler für Vakuumdestillation*. Die bekannten Kühler haben den Nachteil, daß die Dämpfe leicht in die Vakuumpumpe eingesaugt werden. Beim nebenstehenden Kühler, Fig. 70, ist das Absaugrohr *C* nicht direkt mit dem Kühlrohr verbunden, sondern mit dem Kolben *E*, in welchem die zurückgebliebenen Dämpfe abgekühlt werden können. Die bisher an das Rohr-ende *C* angeschaltete Sicherheitsvorlage kann wegfallen. Die Evakuierung erfolgt von *C* nach der Öffnung *D* zum Kolben *E*. *A* und *H* sind die Wassereinlässe. — Der App. ist in beliebiger Größe und Länge zu beziehen von RUDOLF ROSE, Berlin N 39, Torfstr. 22. (Chem.-Ztg. 35. 463. 29/4.)

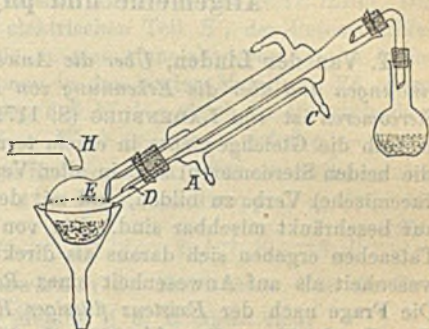


Fig. 70.

BLOCH.

E. P. Häussler, *Beschreibung eines Thermometers aus dem Jahre 1636*. Schilderung und Abbildung des genannten Apparats. (Chem.-Ztg. 35. 436. 22/4. Basel.)

PINNER.

Chr. Wirth, *Über die Saccharometerfrage*. Die amtlich geeichten *Thermosaccharometer* zeigen bei 17,5° annähernd um 0,1—0,2% zu viel Würze gegenüber den pyknometrischen Bestst. Bei NaCl- und reinen Zuckerlsgg. treten diese Differenzen nicht auf, sie sind also in verschiedenem physikalischen Verhalten der Zuckerlsgg. u. der Würze zurückzuführen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 200—3. 29/4. München. Betriebs-Lab. d. Bürgerl. Brauhauses.)

PINNER.

J. W. Rixon, *Ein einfacher Regulierwiderstand für das Laboratorium*. Die dicke Bodenplatte eines Holzgestelles erhält ein Loch von 3 cm Durchmesser und 4 cm Höhe. Unter der Platte liegt eine Kupferplatte, in die Bohrung kommt ein Kohleblock, auf welchen eine zweite Kupferplatte durch einen mit einer Spindel versehenen Kohlestift aufgepreßt werden kann. Durch Verschieben der Spindel kann man die Berührung zwischen Kohle und Kupfer mehr oder weniger innig gestalten und dadurch den Widerstand regulieren. Bei den angegebenen Dimensionen kann man Ströme bis zu 10 Amp. verwenden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 374. 1/5. University of Bristol.)

SACKUR.

H. Seibert, *Über einen elektrischen Widerstandsofen mit Heizwiderstand aus unedlen Metallen*. Der im Original abgebildete App. gestattet die Verwendung unedler Metalle (Fe, Ni und deren Legierungen von hohem F.) als Heizwiderstand. Der zu beheizende Teil des Ofens, bestehend aus einer Röhre, Muffel oder einem



Tiegel, ist von einem weiteren, ebenso geformten Teil umgeben, wodurch ein Zwischenraum gebildet wird, der an den Enden gut verschlossen und mit Gaszuführungsrohre versehen ist, die indifferente oder reduzierende Gase (H) durchzu- leiten gestattet und eine Oxydation des Heizkörpers verhindert. Der H wird in einer elektrolytischen Zelle erzeugt, die bei Gleichstrom mit dem Ofen hinter- einandergeschaltet wird, während bei Wechselstrom ein wenige Watt starker Strom durch Gleichrichtung hierzu benutzt werden kann. Der haltbare und billige App. kann als Tiegel-, Muffel- und Röhrenofen in allen Größen für Gleich- u. Wechsel- strom vom Vf. bezogen werden. Für technische Zwecke kann er als Glüh- und Härteofen verwendet werden. (Chem.-Ztg. 35. 443. 25/4. Berlin-Pankow.) ALEFELD.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**T. Van der Linden**, *Über die Anwendung der Phasenlehre auf stereomere Ver- bindungen und über die Erkennung von Racemkörpern.* Das Verhalten der flüssigen *Stereomeren* ist von LADENBURG (S. 1171) ganz verkannt worden. Vf. bespricht deshalb die Gleichgewichte in einem ternären System, bei dem zwei Komponenten (die beiden *Stereomeren*) sich in allen Verhältnissen miteinander mischen, ohne eine (racemische) Verb. zu bilden, und mit der dritten Komponente (dem Lösungsmittel) nur beschränkt mischbar sind. Die von LADENBURG mit SOBIECKI beobachteten Tatsachen ergeben sich daraus als direkte Folgerungen und deuten eher auf Ab- wesenheit als auf Anwesenheit eines *Racemkörpers bei Coniin und Dipenten* hin. Die Frage nach der *Existenz flüssiger Racemkörper* ist daher immer noch offen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 963—65. 6/5. [1/4.] Amsterdam. Org. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

**H. R. Kruyt**, *Über die Erkennung von Racemkörpern.* (Vgl. auch vorsteh. Ref.) Statt daß die von LADENBURG mit SOBIECKI (S. 1171) angestellten Verss. mit der Phasenlehre im Widerspruch sind, wie LADENBURG glaubt, wird die ROOZEBOOM- sche Theorie vielmehr nach jeder Richtung hin bestätigt. Aus der (abgesehen von dem optischen Drehungsvermögen) beobachteten Unveränderlichkeit der Gemische von der Zusammensetzung läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß tatsächlich racemische Mol. nicht, oder nur in sehr geringer Menge, vorhanden sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 995—99. 6/5. [3/4.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) GROSCHUFF.

**Rudolf Krulla**, *Die quantitativen Verhältnisse bei der Teilung eines Körpers zwischen zwei Phasen; Adsorption.* Stellt man die Verteilung eines Körpers zwischen seiner fl. und seiner gasförmige Phase graphisch dar, indem man als Ordinaten die D.D. eines Gases und seiner koexistierenden fl. Phase, als Abszissen die mit dem Verhältnis der halben Dichte des Gases beim absol. Nullpunkt zur kritischen D. desselben multiplizierten Bruchteile der absol. kritischen Temp. verwendet, so decken sich die so erhaltenen Kurven, wie Vf. an  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  zeigt, fast völlig. Berechnet man die sogen. gerade Mittellinie, so erhält man in der Nähe des kritischen Punktes eine hyperbelartige Krümmung der Mittellinie. Die Eigenschaften dieser Stoffe ändern sich dann nicht als Funktion ihrer D., sondern als Funktion der um einen gewissen konstanten Betrag vermehrten D. Dies gilt auch für die vom Vf. früher (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 307; C. 1909. I. 1956) untersuchten *Adsorptionerscheinungen an Filtrierpapier*, bei denen ähnliche Kurven gefunden wurden. Bezüglich der weiteren theoretischen Folgerungen u. der mathematischen Behandlung der Kurve muß auf das Original verwiesen werden.

Ebenso berechnet Vf. die gegenseitige Löslichkeit eines Systems zweier fl.



Phasen, unter der Annahme, daß chemische Umsetzungen ausgeschlossen sind (z. B. Methylalkohol und  $\text{CS}_2$ , Resorcin und Bzl., Furfurol und W., Triäthylamin und W.). Die Kurven zeigen aber keine so gute Übereinstimmung wie im ersten Falle. Die hyperbolische Krümmung der Mittellinie zeigt sich auch hier in einigen Fällen. Da man leicht die Gleichung dieser Mittellinie aus zwei beobachteten Punkten aufstellen kann, ist eine *Vorausberechnung der gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse zweier Flüssigkeiten* möglich. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 497—508. 18/4. [3/2].)

GROSCHUFF.

Hanriot, *Über die Adhäsivität*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 339—44. 20/4. — C. 1911. I. 944. 1270.)

DÜSTERBEHN.

F. Krüger, *Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. II.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 11. 800; C. 1910. II. 1270.) Die Wärmetönung  $E' + q$  besteht aus einem elektrischen Teil  $E'$ , der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Metalle, u. einem unelektrischen  $q$ , der Differenz der Verdampfungswärmen der Elektronen in den beiden Metallen. Vf. meint nun nicht mehr, wie in der ersten Mitteilung, daß  $E' + q$  gleich der PELTIERSchen Wärme  $II$  ist. Er leitet jetzt ab, daß  $II = E' + (q_{a_1} - q_{b_1})$ , wobei  $q_{a_1} - q_{b_1}$  die nicht-elektrische Übergangswärme der freien Elektronen ist. Für die Differenz der Potentialdifferenzen zwischen den Metallen  $A$  u.  $B$  bei den Temp.  $T$  u.  $T + dT$  wird erhalten  $dE' = [E' + q] \frac{dT}{T} = [E' + (q_{a_1} - q_{b_1}) + (q_{a_2} - q_{b_2})] \frac{dT}{T}$ .  $q_{a_1} - q_{b_1}$  ist die Differenz der Dissoziationswärmen der Elektronen. Für die Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle der Metalle  $A$  u.  $B$  ergibt sich:

$$dE''_a = -q_{a_1} \frac{dT}{T} \quad \text{und:} \quad dE''_b = -q_{b_1} \frac{dT}{T}.$$

Das Temperaturdifferential des nicht-elektrischen Anteils der PELTIERSchen Wärme ist gleich dem nicht-elektrischen Anteil der THOMSONSchen Wärme. Die Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle sind nur dann gleich Null, falls die gesamte Dissoziationswärme gleich Null ist. Wenn in einem Metall, wie z. B. Pb, kein THOMSONScher Effekt auftritt, so wird das im allgemeinen nicht bedeuten, daß in diesem Falle keine Potentialdifferenz im Temperaturgefälle vorhanden ist, sondern es folgt daraus nur, daß der elektrische Anteil der THOMSONSchen Wärme, welche durch diese Potentialdifferenz bedingt ist, gleich dem nicht-elektrischen Anteil mit negativem Vorzeichen ist. Die Theorie des Vfs. wird mit den älteren Theorien verglichen, insbesondere mit der thermodynamischen Theorie von H. A. LORENTZ. Auf einen Vergleich mit den kinetischen Elektronentheorien wird nicht eingegangen, da sie in bezug auf die thermoelektrischen Erscheinungen unbefriedigend sind. Während der Zusammenhang der Potentialdifferenzen im thermoelektrischen Kreise mit den Wärmetönungen u. spezifischen Wärmen und die Zerlegung der gesamten thermoelektrischen Kraft in ihre Einzelteile leicht zu durchschauen ist, steht es mit der experimentellen Prüfung diesen Beziehungen an reinen Metallen weniger günstig. Einer direkten Messung zugänglich sind bisher nur die thermoelektrische Kraft des geschlossenen Kreises, die PELTIERSche Wärme, die THOMSONSche Wärme u. deren Temperaturkoeffizienten. Um aber die gesamte thermoelektrische Kraft  $dE$  in ihre Einzelteile  $dE'$  und  $dE''$  zerlegen zu können, braucht man die Kenntnis der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle, ferner die Differenz der Verdampfungswärmen  $(q_{a_1} - q_{b_1}) + (q_{a_2} - q_{b_2})$  und schließlich die Differenz der Dissoziationswärmen  $(q_{a_1} - q_{b_1})$ . Für ihre Best. reichen aber thermoelektrische Messungen allein nicht aus. Für höhere Temp. können



nur die Messungen über die Aussendung von Elektronen aus heißen Metallen herangezogen werden. Zur Best. der einzelnen Potentialdifferenzen und Wärmetönungen kann noch eine Gleichung von K. BAEDEKER für einen offenen thermoelektrischen Kreis benutzt werden. (Physikal. Ztschr. 12. 360—68. 1/5. [26/3.] Danzig-Langfuhr. Techn. Hochschule.) BYK.

J. Zenneck, *Energiemessung an Hochspannungslichtbögen*. (Vgl. S. 433.) Der Energieverbrauch eines App. in einer Hochspannungsleitung wird gewöhnlich mit Hilfe von Meßtransformatoren mit Eisenkern gemessen. Die Genauigkeit der Methode ist indes in Hochspannungslichtbögen nicht ausreichend; sie gibt vielmehr auch bei Verwendung von sogenannten Präzisionsstrom- und Spannungswandlern zu groben Fehlern Veranlassung. Der Grund liegt in erster Linie in den elektrischen Eigenschaften des Wechselstromlichtbogens. Wegen Unsymmetrie der Elektroden lagert sich über die Wechselstromkomponente im allgemeinen eine Gleichstromkomponente über, die mit einem Strom- bzw. Spannungsmesser nach DEPREZ-D'ARSONVAL leicht festzustellen ist. Aber auch wenn die Elektroden in jeder Beziehung gleich angefertigt sind u. die Luft genau symmetrisch zu beiden Elektroden strömt, ist infolge unregelmäßiger Schwankungen eine allerdings ihrer Richtung nach unregelmäßig veränderliche Gleichstromkomponente (hierdurch unterscheidet sie sich von dem Wechselstrom) vorhanden. Zu ihrem Nachweis ist ein Oszillograph, z. B. eine BRAUNsche Röhre, erforderlich. Die Gleichstromkomponente des Bogenstromes ist von verhältnismäßig geringer Wrkg. auf den Stromwandler. Dagegen ist der Einfluß der Gleichstromkomponente der Bogenspannung auf den Spannungswandler bedeutend. Sie hat, abgesehen von einer erheblichen Verstärkung der Wärmeentw. u. damit einer Gefährdung des Spannungswandlers, zur Folge, daß die magnetischen Verhältnisse im Eisenkern sich verändern. Zur Prüfung der besprochenen Auffassung für die Unstimmigkeiten bei der Messung des Energieverbrauches wurde eine Kompensation der Gleichstromkomponente der Bogenspannung vorgenommen, wobei dann in der Tat die Unstimmigkeiten verschwinden. Ebenso bestätigte sich die Auffassung bei Ersatz des Spannungswandlers durch Vorschaltwiderstände. Nachdem die Ursache des Fehlers erkannt ist, gelingt es leicht, ihn auf einige Prozente herabzudrücken. Soll indes eine Genauigkeit von 1% garantiert werden, so ist bei der Messung des Energieverbrauches im Hochspannungslichtbogen die Verwendung von elektrodynamischen Wattmetern, deren Stromspule unmittelbar in die Starkstromleitung einzuschalten ist u. deren Spannungsspule induktionsfreie Widerstände vorgeschaltet werden müssen, unerlässlich. (Physikal. Ztschr. 12. 343—46. 1/5. [20/3.] Ludwigshafen a/Rh. Physikal. Lab. d. Badischen Anilin- u. Sodafabrik.) BYK.

André Kling, *Der Einfluß der Katalysatoren bei der Bestimmung der Dampfdichte*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 276—81. 5/4. — C. 1911. I. 1271.) DÜSTERBEHN.

W. Nernst und F. A. Lindemann, *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen*. V. (Vgl. S. 1182.) Frühere und auch weitere noch nicht veröffentlichte Bestst. zeigen, daß die Atomwärmen aller untersuchten festen Stoffe bei tiefen Temp. ausnahmslos größer sind, als es die Formel von EINSTEIN verlangt. Daher liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Differenz eine physikalische Bedeutung besitzt. Es gelang durch Probieren eine Gleichung aufzustellen, welche die spezifischen Wärmen von Kupfer, Aluminium, Silber, Blei, Diamant, Kaliumchlorid und Natriumchlorid in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung und außerdem bei den letzten beiden Stoffen mit den optischen Messungen von RUBENS



u. HOLLNAGEL (Philos. Magazine [6] 19. 761; C. 1910. I. 796) wiedergibt; nämlich die Gleichung:

$$A. W. = \frac{3}{2} R \left( \frac{\left(\frac{\beta v}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta v}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta v}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta v}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta v}{2T}} - 1\right)^2} \right).$$

Die theoretische Deutung der Formel wird darin erblickt, daß bei der Erwärmung fester Körper die potentielle Energie der Atome stufenweise in Quanten aufgenommen wird, welche die Hälfte der bisher angenommenen Energiequanten betragen, während die kinetische Energie in den von der bisherigen Quantenhypothese geforderten Beträge stufenweise ansteigt. Auch diese Formel führt, ebenso wie die EINSTEINSche, zur PLANCKSchen Strahlungsformel, da die Strahlung nur durch die kinetische Energie bestimmt wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494—501. 4/5. [6/4.\*] Berlin. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hermann Barschall, *Über spezifische Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temperaturen.* Der Vf. benutzt zur Best. der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temp. die Methode von DEWAR (Chem. News 92. 181; C. 1905. I. 689), die bei der Abkühlung eines festen Stoffes entwickelte Wärme aus dem Volumen des Gases zu bestimmen, welches beim Einbringen der Substanz in das verflüssigte Gas entwickelt wird. Es wurde fl. Sauerstoff benutzt, das Calorimeter sowie die Fallvorrichtung, die die durch Äther-Kohlendioxyd vorgekühlte Substanz in dasselbe einzubringen erlaubte, werden durch eine detaillierte Abbildung erläutert. Die Messungen erstreckten sich auf *Blei, Silber, Cadmium, Schwefel, Quecksilber, Brom, Quecksilberjodid, Bleijodid* u. *Bleibromid*. Für die mittlere Atom-, bezw. Molekularwärme zwischen  $-75$  und  $-183^\circ$  wurden folgende Werte erhalten:

Pb. . . . .	6,08	S . . . . .	3,84	HgJ <sub>2</sub> . . . . .	17,0
Ag. . . . .	5,31	Hg. . . . .	6,32	PbJ <sub>2</sub> . . . . .	17,7
Cd. . . . .	5,64	Br. . . . .	5,84	PbBr <sub>2</sub> . . . . .	17,0

(Ztschr. f. Elektrochem. 17. 341—45. 1/5. Phys. Chem. u. Elektrochem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

Hermann Barschall, *Über die Verdampfungswärme des Sauerstoffs.* Die bisher für die Verdampfungswärme des Sauerstoffs angegebenen Werte differieren zwischen 51 und 61 cal. Deshalb wurde eine Neubestimmung vorgenommen, und zwar nach der Methode von ESTREICHER (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 597; C. 1904. II. 1367), d. h. es wurde das Volumen des Gases bestimmt, das durch Zuführung einer bekannten elektrischen Energie verdampft wurde. Als Heizkörper diente eine Kohlenfadenlampe, deren Glaskörper entfernt war. Zur Verhütung des Wärmeaustausches mit der Umgebung wurde das Versuchsgefäß in fl. Sauerstoff getaucht. Der verwendete Sauerstoff enthielt 2% Stickstoff, doch wird die Verdampfungswärme durch diese Verunreinigung nur unwesentlich beeinflußt. 6 Verss. ergaben im Mittel 51,30 cal., mit einer größten Abweichung von 0,15%. Der Wert stimmt mit dem letzten Resultate von ALT (50,97 cal., Ztschr. f. kompr. und verfl. Gase 9. 179) gut überein. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 345—48. 1/5. [3/3.] Karlsruhe. Phys. Chem. und elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Rudolf Krulla, *Die direkte Messung von Dampfdruckänderungen und der dampfdruckanalytische Nachweis von Verbindungen als Vorlesungsversuch.* Will man

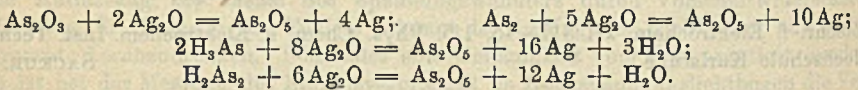


Dampfdruckerniedrigung, bezw. -erhöhung einer Fl. oder Lsg. durch eine zweite verfolgen, so gibt man die eine Komponente in gemessener Menge (ca.  $\frac{1}{6}$  Mol.) in ein Gefäß und die zweite Komponente in die Bürette, die den Stopfen durchbohrt. Es wird nun der Ablaufhahn geöffnet, indem gleichzeitig der mit Quecksilberglockenverschluss versehene Rührer möglichst schnell umgedreht wird, bis sich ein Temp. und Dampfdruckgleichgewicht eingestellt hat. Man schließt nun den Ablaufhahn und läßt abgemessene Mengen des Büretteninhalts (ohne den Rührer zu betropfen) zufließen u. rührt, bis sich wieder Temp.- u. Dampfdruckgleichgewicht eingestellt hat. Da die durch den Zulauf verdrängte Luft durch ein dünnes Glasrohr in die Bürette abgeleitet wird, so kommt dieselbe bei der Rechnung nicht in Betracht. Am Manometer wird dann einfach die Druckänderung abgelesen. Bevor neue Fl. zugegeben wird, stellt man zweckmäßig durch Öffnen des Ablaufhahnes u. kurzes Rühren das Manometer wieder auf die Nullage ein. Die auf Volumprocente umgerechnete *Dampfdruckkurve des Systems Tetrachlorkohlenstoff—Anilin*, wie die auf Molprocente umgerechnete *Dampfdruckkurve des Systems Anilin—Phenol* sind in Koordinatensysteme eingetragen. Bei letzterem Vers. ist eine Lsg. von  $\frac{1}{2}$  Mol. Phenol in  $\frac{1}{8}$  Mol. Anilin als Bürettenfüllung benutzt worden. (Chem.-Ztg. 35. 471 bis 472. 2/5.)

STEINHORST.

## Anorganische Chemie.

**Hans Reckleben und Johannes Scheiber, Über den Nachweis des festen Wasserstoffarsens.** Über die Zus. des festen Wasserstoffarsens, für das bisher drei verschiedene Formeln,  $H_2As$ ,  $H_2As_2$ , bezw.  $HAs$  und  $HAs_2$ , angegeben worden sind, konnte nur eine Rk. von absoluter Eindeutigkeit Aufschluß geben, die außerdem so beschaffen sein mußte, daß sie mindestens die Mehrzahl der als festes Hydrür angesehenen Abscheidungen zu untersuchen erlaubte. Außerordentlich brauchbar erwies sich eine ammoniakalische Silbernitratlsg.; Arsenitrioxyd, metallisches Arsen, Arsenwasserstoffgas und festes Arsenhydrür reagieren unter B. verschiedener Silbermengen, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



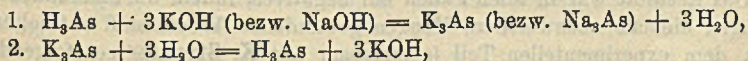
Daraus folgt das Atomverhältnis  $As : Ag = 1 : 5$  für metallisches As; es wird  $1 : < 5$ , wenn das As mit O,  $1 : > 5$ , wenn es mit H verbunden ist. Da das jeweilige Atomverhältnis  $As : Ag$  durch eine As- und Ag-Best. erhalten wird, so ist es natürlich nicht notwendig, die zu analysierende Substanz erst zu isolieren u. zu reinigen; man kann also in einer indifferenten Atmosphäre erzeugte Stoffe sofort analysieren, ohne sie vorher der Gefahr einer Oxydation durch Luft auszusetzen. Weiter erlaubt die Methode auch die Analyse von Gemischen zweier arsenhaltiger Stoffe; bei ternären Gemengen versagt sie; letztere kann man jedoch vermeiden, wenn man das Wasserstoffarsen unter peinlichstem Luftabschluß erzeugt und für seine sofortige Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlsg. Sorge trägt; zur Analyse gelangen dann meist binäre Gemenge, da es nur in den seltensten Fällen möglich ist, Wasserstoffarsen frei von As zu erhalten. Die erhaltene Mischung von As u. Wasserstoffarsen, bezw. gegebenenfalls jeder dieser Stoffe allein, wurde mit ammoniakalischer  $AgNO_3$ -Lsg. gekocht; die Gefahr, daß sich dabei BERTHOLLETS Knallsilber bildet, ist nicht sehr groß, wenn man für rechtzeitigen Ersatz des verdampfenden  $NH_3$  sorgt; das (teilweise als Spiegel) abgeschiedene Ag wurde als solches oder als  $AgCl$  gewogen. Im Filtrat wurde nach Entfernung des über-



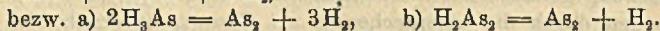
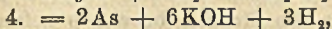
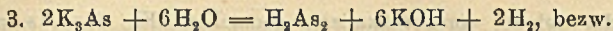
schüssigen Ag in der wieder ammoniakalisch gemachten Fl. das As mittels Magnesiummischung gefällt. Dividierte man nun die für Ag, bezw. As gefundenen Gewichtsmengen durch die entsprechenden At.-Gew., so ergab sich direkt das atomistische Verhältnis zwischen As und Ag und daraus die ursprüngliche Oxydationsstufe des As. Die gefundenen Werte gingen niemals über 1 : 6 hinaus; die Existenz eines Wasserstoffarsens  $H_3As$ , das das Verhältnis 1 : 7 fordert, ist danach nicht wahrscheinlich; auch für das Bestehen einer Verb.  $HAs_2$  ergaben sich keine Anhaltspunkte; die dritte der vorgeschlagenen Formulierungen,  $H_2As_2$ , bezw.  $HAs$ , dürfte deshalb durch die nachstehend beschriebenen Verss. allgemeiner u. sicherer begründet sein, als bislang der Fall war. — Über die Unterss. von Antimonddd. nach der Oxydationsmethode vgl. die folgende Mitteilung. Überhaupt ist das *Verf., gebundenen H durch Feststellung der Oxydationsgrade zu bestimmen*, von allgemeinerer Anwendbarkeit, desgleichen auch zum Nachweis und zur Analyse gewisser labiler Sauerstoffderivate etc.

Aus dem experimentellen Teil (gemeinsam mit K. Strauss), dessen Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, sei hier folgendes erwähnt: 1. *Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom*. Unter den erhaltenen Sublimationsprodd. findet sich nicht festes Arsenhydrür; im Gegensatz zu den Angaben von RETGERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 6. 318; C. 94. II. 17); das metallisch glänzende As, der Arsenspiegel und auch das erhaltene gelbe Pulver erwiesen sich als reines Arsen. In dem aus dem App. entweichenden H ist viel As suspendiert, größere Mengen von  $AsH_3$ , von denen RETGERS berichtet, waren jedoch nicht festzustellen (vgl. auch FRESSENIUS, v. BABO, LIEBIGS Ann. 49. 305, und VANDEVELDE, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 30. 78; J. B. 1895. 625). Die von RETGERS (l. c.) für festes Wasserstoffarsen angegebenen Lösungsmittel gelten nicht für dieses Produkt, sondern für gelbes As. — 2. *Zersetzung von Arsenwasserstoff,  $H_3As$ , durch dunkle elektrische Entladung*. Hierzu wurde nach OGIER (Ann. Chim. et Phys. [5] 20. 7. 20) ein BERTELOTscher Ozonisorator (Ann. Chim. et Phys. [5] 10. 165) benutzt, der für den vorliegenden Zweck besonders eingerichtet war. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Abscheidung je nach den Bedingungen, Versuchsdauer, Stromstärke etc. zu 30—80% aus freiem As bestand, der Rest aus *Wasserstoffarsen,  $H_2As_2$* . Das zum Vers. benutzte Arsenwasserstoffgas darf nicht mittels  $H_2SO_4$  getrocknet werden, da das hierbei entstehende  $SO_2$  die Rk. ungünstig beeinflußt und zu arsenreicheren Abscheidungen führt; als Trockenmittel ist deshalb  $CaCl_2$  zu benutzen. Eine Bestätigung der leichten Oxydierbarkeit des festen Hydrürs konnte dadurch erbracht werden, daß, als der App. einmal einen Augenblick geöffnet wurde, sich bei der Analyse für das Atomverhältnis As : Ag nur noch 1 : 4,98 (anstatt 1 : 5,21 bis 1 : 5,56) ergab. — 3. *Zersetzung des Arsennatriums durch Wasser*. Die Angaben von JANOWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 220), nach dem hierbei Wasserstoffarsen erhalten wird, konnten Vf. bestätigen.

4. *Untersuchung der bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Alkalien entstehenden Produkte*. Verss., bei denen  $H_3As$  durch Alkalilsgg. geleitet wurden, waren ohne besonderen Erfolg; erfolgreicher verlief die Unters. der Einw. von  $H_3As$  auf festes Alkali (nach Verss. von A. Güttich). Dieses bedeckte sich dabei allmählich mit einer bräunlichen Schicht. Beim vorsichtigen Zersetzen mittels Eiswasser oder gekühlter  $NaCl$ -Lsg. wurde  $H_3As$  entwickelt, während schwarzbraune Flocken hinterblieben, die sich als ein Gemenge von As und Wasserstoffarsen  $H_2As_2$  erwiesen. Die Entstehung beider Prodd. ist leicht verständlich; es spielen sich dabei folgende Vorgänge ab:





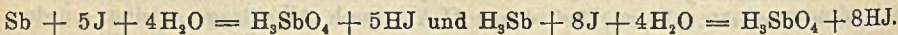


Rk. 2 herrscht neben 3 bei niederen Temp. vor, während Temperatursteigerung die Rkk. 3 und 4 begünstigt. — Da die gegenseitige Einw. von Alkali und  $H_3As$  im Zustande der Ruhe nur gering ist, wurde zur besseren Ausnutzung ein App. konstruiert (vgl. Original), der das Gas zwingt, das Ätzalkali immer wieder zu passieren. — Außer Ätzalkali und Ätznatron zers. auch andere Stoffe, z. B. Chlorcalcium, Ätzkalk und Natronkalk das Arsenwasserstoffgas; bei diesen scheint es sich aber mit Ausnahme des Natronkalks um katalytische Erscheinungen zu handeln. — Bei der Einw. von  $H_3As$  auf Ätzkali bei 150—200° entstand ein Prod. von fast zinnoberroter Farbe, die sich auch beim Hinzugeben von W. nur wenig veränderte; vielleicht hat danach Wasserstoffarsen unter Umständen eine hellere Farbe, als bislang angenommen wurde. Das Prod. erwies sich auch als ein Gemenge von As und Wasserstoffarsen. — Die Ggw. von Nitrit in dem angewandten Alkali begünstigt die Entstehung arsenreicher Abscheidungen.

5. *Untersuchung einiger bei unvollständiger Oxydation von Arsenwasserstoff entstehender Niederschläge.* Die aus Sauerstoff enthaltenden Gemischen von H und  $H_3As$  sich allmählich abscheidenden braunen Beschläge bestehen aus Gemengen von Arsen und Wasserstoffarsen; ersteres wird stets in vorwiegender Menge gebildet, selbst dann, wenn im Gasgemisch nur wenig Sauerstoff vorhanden war. Ähnliche Feststellungen ließen sich für die infolge partieller Oxydation entstandenen Ndd. machen, die in den zum Waschen von  $H_3As$  benutzten Waschflaschen mit destilliertem W. gebildet werden. Dagegen findet sich das feste Arsenhydrür nicht in dem durch Abkühlung der Arsenwasserstoffflamme erhältlichen Arsenfleck, auch nicht bei Ggw. von überschüssigem H. — In einer Anmerkung weisen Vf. darauf hin, daß die oft anzutreffende Angabe, daß *Arsenwasserstoffgas* knoblauchartig rieche, nicht den Tatsachen entspricht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 255—74. 10/4. [9/2.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie der Univ. Inst. von E. BECKMANN.)

BUSCH.

**Hans Reckleben und Johannes Scheiber, Versuche zum Nachweis eines festen Wasserstoffantimons.** Da in Anbetracht der gegenüber  $H_3As$  erheblich gesteigerten Zersetzlichkeit des  $H_3Sb$  für den Existenzbereich eines festen Wasserstoffantimons eine noch weit engere Umgrenzung anzunehmen ist als beim Wasserstoffarsen, so sind von vornherein alle Untersuchungsmethoden zu verwerfen, bei denen der Einfluß des Luftsauerstoffs nicht genügend ausgeschaltet werden kann. Eine indirekte Analyse von Antimonndd. kann auf die Tatsache der Oxydation von Sb, bzw.  $H_3Sb$  durch J in Ggw. von Tartrat (vgl. RECKLEBEN, GÜTTICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1461; Ztschr. f. anal. Ch. 49. 78; C. 1909. I. 1795; 1910. I. 1216) gegründet werden, gemäß den Gleichungen:



Bestimmt man neben dem J auch das Sb, so hat man die für Berechnung der Oxydationsstufe der letzteren notwendigen Daten. Für reines Sb gilt dabei das Atomverhältnis  $Sb : J = 1 : 5,00$ ; ein Gehalt an O bedingt Verkleinerung, an gebundenem H Vergrößerung der Jodzahl. Anwendbar ist das Verf. nur bei binären Mischungen (vgl. auch vorstehende Mitteilung). — Unter Benutzung dieser Methode wurden einige Rkk. daraufhin geprüft, ob sie zum Wasserstoffantimon führen oder nicht. Das Resultat war in allen Fällen ein negatives, indem die entstandenen Abscheidungen niemals nachweisbare Mengen gebundenen Wasserstoff enthielten.

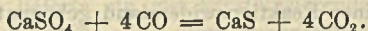
Aus dem experimentellen Teil (gemeinsam mit K. Strauss) sei folgendes er-



wähnt: Die bei der Zers. von Antimonwasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung entstehenden Abscheidungen stellten ebenso wie durch Zers. von Antimonalkalimetallen mittels Wasserdämpfen erhaltenen reines Sb dar; dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn  $\text{SbH}_3$  auf erhitztes Alkali oder bei gewöhnlicher Temp. auf konz. KOH einwirkte. Ebenso schied sich beim Durchleiten von  $\text{SbH}_3$  durch verd. Lauge sofort schwarzes, zum Teil metallisch glänzendes Sb ab, ohne daß vorher die von JONES (Journ. Chem. Soc. London 29. 641) und BARTELS (Inaug.-Diss., Berlin 1889) angegebenen Färbungen beobachtet werden konnten. — Auch das nach COHEN u. RINGER (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 1; C. 1904. I. 857 etc.) dargestellte, *explosive Antimon* enthält keinen festen Antimonwasserstoff, HCl aber höchstens in Spuren. Die besten Präparate von explosivem Antimon entstanden bei guter Kühlung und Rührung; vorteilhaft war außerdem Erhöhung der Stromdichte; an den bereits zur Explosion gebrachten Stangen schied sich bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder explosives Antimon ab; bisweilen explodierten einzelne Stangen nur teilweise; als dann aber nach mehrtägigem Liegen an der Luft das Antimon von den Platindrähten entfernt werden sollte, fand explosive Umsetzung auch des Restes statt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 275—81. 10/4. [9/2.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ. Inst. von E. BECKMANN.)

BUSCH.

H. O. Hofmann und W. Mostowitsch, *Die Reduktion von Calciumsulfat durch Kohlenoxyd und Kohlenstoff und die Oxydation von Calciumsulfid*. (Vgl. Bullet. Americ. Inst. of Min. Ing. 1909. 51; Sprechsaal 42. 219; C. 1909. I. 1963.) Die Reduktion durch Kohlenoxyd bildet eine neue und sehr genaue Methode zur Prüfung von Calcium- und Bariumsulfat auf Reinheit, da beide völlig und ohne Schwefelverlust in der Hitze, und zwar  $100^\circ$  und mehr unterhalb ihrer Zersetzungstemp. zu Sulfid reduziert werden. Die Zers. von  $\text{CaSO}_4$  beim Erhitzen in reiner trockener Luft beginnt bei  $1200^\circ$ , die des  $\text{BaSO}_4$  bei  $1500^\circ$ . Man erhitzt die Sulfate in einem Porzellanschiffchen im trockenen Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz und reduziert dann bei  $900\text{—}950^\circ$  im CO-Strom (dargestellt aus Ameisensäure [D. 1,2] und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $100\text{—}150^\circ$ ), ebenfalls bis zum konstanten Gewicht. Der Prozeß verläuft quantitativ nach der Gleichung:



Er beginnt zwischen  $680$  und  $700^\circ$ , verläuft am lebhaftesten zwischen  $750$  u.  $850^\circ$  und ist bei  $900^\circ$  beendet. Schwefeldioxyd war in den Abgasen niemals nachweisbar. Das gebildete CaS bildet eine gelbliche, gesinterte M., es wird bei  $20^\circ$  in trockener Luft nicht verändert und auch bis  $400^\circ$  von  $\text{CO}_2$  nicht angegriffen. — Die Reduktion von  $\text{CaSO}_4$  durch festen Kohlenstoff in einer N-Atmosphäre beginnt bei  $700^\circ$ , ist am lebhaftesten zwischen  $800$  und  $900^\circ$  und praktisch bei  $1000^\circ$  beendet. Bei tieferer Temp. verbrennt die Kohle hauptsächlich zu  $\text{CO}_2$ , bei höherer zu CO.

Beim oxydierenden Erhitzen von Calciumsulfid in reiner, trockener Luft, entsteht ein Prod. mit 73%  $\text{CaSO}_4$  und 27% CaO, wobei 32% des vorhandenen Schwefels infolge Einw. des  $\text{CaSO}_4$  auf CaS verflüchtigt werden. Die letztere Rk. findet sowohl in neutraler, als in oxydierender, aber nicht in reduzierender Atmosphäre statt. Sie beginnt bei  $800^\circ$ , verläuft aber nicht vollständig infolge des entstehenden, den aufeinanderwirkenden Stoffen sich zwischenlagernden CaO. (Bullet. Americ. Inst. of Min. Ing. 1910. 917—39; Sprechsaal 44. 235—36. 20/4.)

BLOCH.

J. R. Wright, *Das positive Potential des Aluminiums als eine Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes*. Das positive Potential des Aluminiums steigt bei langer Exposition gegen sehr intensives ultraviolettes Licht von 0,25 Volt



auf 14,1 Volt. Der Zusammenhang zwischen diesem verhältnismäßig hohen positiven Potential und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes wurde bestimmt, und es stellte sich heraus, daß das positive Potential im Gegensatze zu den Ergebnissen, die LADENBURG und HULL erhalten haben, ein scharfes Maximum bei 2166 Angströmeinheiten besitzt. Die Verwendung von Licht aus verschiedenen Quellen ist sowohl auf den Wert des Maximums, als auch auf seine Lage im Spektrum ohne Einfluß. (Physikal. Ztschr. 12. 338—43. 1/5. [22/2.] Chicago. Univ.)

BYK.

F. Foerster und J. Yamasaki, *Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Zinns*. Potentialmessungen an Zinn in verschiedenen konzentrierten Lsgg. von Stannochlorid und Stannosulfat ergaben viel kleinere Differenzen, als die NERNSTsche Formel unter der Annahme vollständiger Ionenspaltung dieser Salze verlangt. Daraus muß geschlossen werden, daß die Konzentrationen der freien  $\text{Sn}^{++}$ -Ionen in diesen Lsgg. sehr gering, daß also diese Salze in hohem Maße komplex sind. Zum gleichen Resultat führten Potentialmessungen, bei denen die Ionenkonzentration am  $\text{Sn}^{++}$  durch den Zusatz von gleichionigen Salzen oder Säuren noch stärker herabgedrückt wurde. Ferner wurde das *Oxydationspotential Stanno-Stannionen* an Pt-Elektroden in verschiedenen neutralen und sauren Chloridlsgg. bestimmt. Es zeigte sich, daß trotz des geringen Gehaltes der Lsgg. an freien Metallionen doch das Verhältnis der Ionenkonzentrationen  $\text{Sn}^{++}:\text{Sn}^{+++}$  annähernd gleich dem Verhältnis der Gesamtkonzentration ist. Der Vergleich mit den in alkal. Lsg. ausgeführten Potentialmessungen von DOLCH (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 599; C. 1910. II. 965) zeigte, daß das *Reduktionspotential Stanno-Stanni in alkal. Lsg.* stark negativ, in saurer schwach positiv gegen die Wasserstoffelektrode ist. Die Messungen werden dadurch erschwert, daß in nicht sehr stark saurer Lsg. eine zeitliche Veränderung infolge langsamer Hydrolyse der Stannionen eintrat.

Eine zweite Versuchsreihe befaßt sich mit den kathodischen Potentialen bei der Reduktion von sauren Stannichloridlsgg. an verschieden platinieren Elektroden. Bemerkenswerterweise ergab sich bei der Reduktion zu Stannosalz ein wesentlich kathodischeres Potential als dem Gleichgewichtspotential entspricht. Es muß also diese Reduktion durch einen Reaktionswiderstand gehemmt werden, der seinerseits durch Temperaturerhöhung und Steigerung der Säurekonzentration vermindert werden kann. Dieser Reaktionswiderstand ist so groß, daß in schwach saurer Lsg. von Stannichlorid eine Abscheidung von metallischem Zinn, in stark saurer eine Wasserstoffentwicklung an der Kathode erzielt werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 361—74. 1/5. [24/3.] Dresden. Physik. Chem. u. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.)

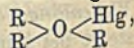
SACKUR.

## Organische Chemie.

Artur Bygdén, *Über die Darstellung von Brommethyl*. Methylbromid läßt sich in guter Ausbeute aus 600 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 450 g Methylalkohol, 230 g W. u. 300 g Bromkalium darstellen.  $Kp_{477}$  4,0—4,2°. Methylbromid eignet sich sehr gut für GRIGNARDSche Synthesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 421—24. 18/4. [März.] Upsala. Chem. Lab. d. Univ.)

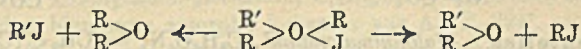
POSNER.

G. Stadnikow, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von magnesiumorganischen Verbindungen*. TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4534; C. 1905. I. 146) hat nachgewiesen, daß der Ä. bei der GRIGNARDSchen Rk. lediglich als Katalysator wirkt, und bei dieser Rk. die B. von Oxoniumverbb.,





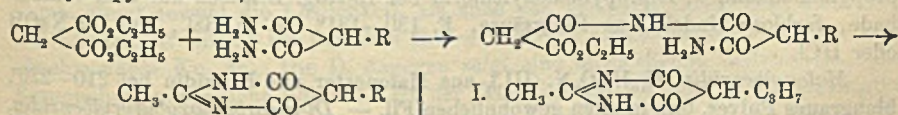
angenommen. Der Beweis für die Richtigkeit der letzteren Annahme kann auf Grund folgender Überlegung geführt werden. Bildet ein Halogenalkyl (RJ) mit Ä. eine Oxoniumverb. der obigen Art, so muß sich ein Äther (R'·O·R) finden lassen, dessen Oxoniumverb. entsprechend folgendem Schema:



in verschiedener Richtung dissoziieren und zwei verschiedene Mg-Verbb. RMgJ u. R'MgJ bilden kann. Die Entstehung von zwei verschiedenen magnesiumorganischen Verbb. bei der GRIGNARDSchen Rk. wird also die B. von Oxoniumverbb. bestätigen. Der Vf. hat die Rk. von Mg und n. Propyljodid in Ggw. von Triphenylmethyläthyläther durchgeführt u. dabei die B. von Triphenylmethylmagnesiumjodid u. Propylmagnesiumjodid festgestellt. Bringt man Triphenylmethyläthyläther und Propyljodid mit Mg in sd. Xylol zur Rk. und behandelt das Reaktionsgemisch mit CO<sub>2</sub>, so läßt sich nach der Zerlegung mit W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Xylollsg. Triphenylmethan neben Triphenylmethyläthyläther nachweisen, während aus der sauren, wss. Lsg. Buttersäure isoliert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1157—60. 6/5. [22/4.] Moskau. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

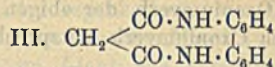
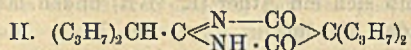
Richard Pribram und Adolf Franke, *Über Kondensationen durch ultraviolettes Licht.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Vff. studieren die Einw. kurzwelliger Strahlen auf Aldehyde. Bei wss. Formaldehydlsgg. können in Ggw. verschiedener schwach basischer und neutraler Katalysatoren ultraviolette Strahlen (Quarz-Quecksilberlampe) Kondensationen in verschiedener Weise hervorrufen. Auch bei Abwesenheit von Katalysatoren vermag kurzwelliges Licht eine Kondensation von Formaldehyd in wss. Lsg. einzuleiten. Durch Abdampfen der belichteten Lsg. läßt sich eine mit den Wasserdämpfen flüchtige, auf FEHLINGSche Fl. stark reduzierend wirkende Substanz gewinnen und ein fester, weißer Rückstand, der ebenfalls schon in der Kälte auf Kupferlsgg. reduzierend wirkt. Nicht belichtete Formalinlsgg. hinterlassen dagegen keine Spur eines Rückstandes, und das Destillat enthält keine in der Kälte reduzierend wirkende Substanz. — Die Lsg. des belichteten Formaldehyds lieferte ein gut krystallisierendes Osazon (mkr. Blättchen) von ziemlich scharfem F. 168°. Alle diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, daß es sich im vorliegenden Falle um eine *Kondensation des Formaldehyds zu Glykolaldehyd* handeln könne (vgl. auch INGHILLERI, S. 1349). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1035—39. 6/5. [6/4.] Wien.) BLOCH.

Frederic George Percy Remfry, *Chemische Konstitution und hypnotische Wirkung. Säureamide und Produkte der Kondensation von Malonamiden und Malonestern.* Eine Reihe von Säureamiden, die in Absicht auf eine Unters. der Abhängigkeit der hypnotischen Eigenschaften von der Natur von Substituenten in der Amidgruppe dargestellt wurden, erwies sich nach Verss. von H. H. DALE als inaktiv. Bei Verss. über die Kondensation von Malonestern mit Malonamiden ergab sich die Regelmäßigkeit, daß der achtgliedrige Ring des Malonylmalonamids nur entsteht, wenn Malonamid mit Estern der Malonsäure, Monoalkylmalonsäuren oder der Dimethylmalonsäure kondensiert wird; monoalkylierte Malonamide, CH(R)(CO·NH<sub>2</sub>), kondensieren sich mit Malonester oder Monoalkylmalonestern zu Diketotetrahydropyrimidinen, deren B. durch das Schema:





erklärt wird. Mit Malonylchloriden werden ähnliche Resultate erhalten wie mit den entsprechenden Estern.



Experimentelles. *Malonylmalonamid*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_2 \langle (\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2 \rangle$   $\text{CH}_2$ , aus Malonester und Malonamid bei 5-stdg. Erhitzen mit Natriumäthylat in A. auf 105—107° und Zers. des in W. gel. Prod. mit konz. HCl, farblose Krystallwarzen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  aus W., schm. nach dem Trocknen bei 252—253° (Zers.), ll. in A., Aceton, zl. in h. W., unl. in k. W., ll. in verd. Alkali;  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ , rote Krystalle. — *Dimethylmalonylmalonamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \langle (\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2 \rangle$   $\text{CH}_2$ , aus Dimethylmalonsäureäthylester u. Malonamid in Ggw. von alkoh. Natriumäthylat oder aus Natriummalonylmalonamid und  $\text{CH}_3\text{J}$ , farblose Nadeln aus W., F. 206—207°. — *Methyläthylmalonylmalonamid*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Nadeln aus A., F. 169—170°, entsteht neben *Verb.*  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ , farblose Warzen aus W., schm. nicht. — *Diäthylmalonylmalonamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \langle (\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2 \rangle \text{CH}_2$ , aus Natriummalonylmalonamid in A. und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , farblose Prismen aus verd. A., F. 175—176°, ll. in A., Aceton, Ä., zl. in h. W., unl. in k. W.;  $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , farblose Nadeln aus A.; seine Konstitution folgt daraus, daß es mit Methylsulfat in Ggw. von Alkali *Diäthylmalonylmethylmalonamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Prismen aus verd. Essigsäure, F. 118—119°, liefert, das von dem aus Methyläthylmalonylmalonamid und Äthylsulfat dargestellten *Methyläthylmalonyläthylmalonamid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Nadeln aus Xylol, F. 148—149°, verschieden ist. — *Dimethylmalonylmethylmalonamid*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \langle (\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2 \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , aus Dimethylmalonylmalonamid in verd. NaOH und Methylsulfat, farblose Nadeln aus Bzl., F. 133°. — *Diäthylmalonyläthylmalonamid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus Diäthylmalonylmalonamid in NaOH und Äthylsulfat, strohfarbige Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 88—89°.

*Dipropylmalonylmalonamid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , analog der Diäthylverb. erhalten, farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 209—210°; als Nebenprod. entsteht *Propylmalonylmalonamid*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Prismen aus Essigsäure, F. 188—189°, das auch aus Propylmalonsäureäthylester und Malonamid erhalten wird. — *Dipropylmalonyldimalonamid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ , aus Dipropylmalonylchlorid und 2. Mol. Malonamid bei 7-stdg. Erhitzen auf 110—120°, farbloses Pulver, unl. in allen gewöhnlichen Fl. — *Verb.*  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_8$ , aus Diäthylmalonsäureäthylester und Malonamid in Ggw. von Natriumäthylat, farblose prismatische Krystalle aus W., schm. nicht. — *4,6-Diketo-2-methyl-5-propyltetrahydropyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (I.), aus Propylmalonamid u. Malonester in Ggw. von Natriumäthylat, farblose Nadeln aus Essigsäure, schm. nicht bis 300°, unl. in verd. HCl, ll. in verd. NaOH. — *4,6-Diketo-5-methyl-2-äthyltetrahydropyrimidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Methylmalonamid und Methylmalonsäureäthylester, farblose Nadeln aus Essigsäure, schmilzt nicht bis 300°. — *4,6-Diketo-5-äthyl-2-propyltetrahydropyrimidin*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Äthylmalonamid und Äthylmalonsäureäthylester, farblose Prismen aus verd. Essigsäure, schm. nicht bis 300°. — *4,6-Diketo-5-propyl-2-butyltetrahydropyrimidin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Propylmalonamid und Propylmalonsäureäthylester, farblose Prismen aus verd. Essigsäure, schm. nicht bis 300°. — *4,6-Diketo-5,5-dipropyl-2- $\alpha$ -propylbutyltetrahydropyrimidin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$  (II.), aus molekularen Mengen Dipropylmalonamid u. Dipropylmalonylchlorid bei 16-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 130—131°, ll. in Bzl., unl. in NaOH oder HCl.

*Malonylbenzidin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (III.), aus Malonester und Benzidin bei 210—220°, blaugraues Pulver, unl. in allen gewöhnlichen Fl. — *Di- $\alpha$ -carbäthoxybutyrylbenzidin*,



$C_{26}H_{39}O_6N_2 = C_{12}H_9[NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5]_2$ , aus Äthylmalonsäureäthylester und Benzidin bei 220–230°, farblose Nadeln aus A., F. 189°, unl. in HCl; als Nebenprod. entsteht *Äthylmalonylbenzidin*,  $C_{17}H_{16}O_2N_2$ , unl. in allen Fl., schm. nicht bis 300°. — *Diäthylmalonylbenzidin*,  $C_{19}H_{20}O_2N_2$ , aus Diäthylmalonsäureäthylester u. Benzidin, blaugraue amorphe Substanz aus A., F. 224°. — *Propylmalonylbenzidin*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ , graue amorphe Substanz, zers. sich bei 298°, unl. in organischen Fl. — *Dipropylmalonylbenzidin*, blaugraue amorphe Substanz, F. 264°.

*Decan- $\delta,\delta,\eta,\eta$ -tetracarbonsäureäthylester*,  $C_{22}H_{38}O_8 = C_2H_7 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_7$ , aus Butantetracarbonsäureäthylester (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 65. 578), Natriumäthylat und Propyljodid, farblose vierseitige Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 102–103°. — *Decan- $\delta,\delta,\eta,\eta$ -tetracarbonsäure*,  $C_{14}H_{22}O_8$ , farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 228° (Zers.). — *Äthylbis-5-propylbarbitursäure*,  $C_{16}H_{22}O_6N_4 = CO <(NH \cdot CO)_2 > C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) <(CO \cdot NH)_2 > CO$ , aus Decan- $\delta,\delta,\eta,\eta$ -tetracarbonsäureäthylester und Harnstoff in Ggw. von Natriumäthylat in A., Nadeln aus A., schm. nicht bis 300°. — *Dicinnamoylharnstoff*,  $C_{16}H_{14}O_8N_2 = CO(NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_2$ , aus 2 Mol. Cinnamoylchlorid und Harnstoff, farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 246° (Zers.), unl. in anderen Fl. — *Cinnamoylcarbamidsäureäthylester*,  $C_8H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ , aus Cinnamoylchlorid u. 2 Mol. Urethan bei 2-stdg. Kochen im Bzl., farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 108 bis 109°. — *Allophansäureisobutylester*,  $C_6H_{12}O_8N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , aus Isobutylalkohol beim Einleiten von Cyansäure unter Kühlung, farblose Nadeln aus W., F. 178–179°. — *Allophansäure-tert.-amylester*,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2C_2H_5$ , F. 151–152° (korr.) (vgl. DRP. 226228; C. 1910. II. 1174). — *Cinnamoyl-p-aminoacetophenon*,  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus Cinnamoylchlorid u. p-Aminoacetophenon bei 3-stdg. Kochen in Xylol in Ggw. von trockenem  $K_2CO_3$ , farblose Nadeln aus Essigsäure, F. 204–205°. —  *$\alpha$ -Bromisovaleryl-p-aminoacetophenon*,  $C_{13}H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus  $\alpha$ -Bromisovalerylchlorid und p-Aminoacetophenon in Bzl. bei 1-stdg. Kochen in Ggw. von  $K_2CO_3$ , farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 113–114° (Journ. Chem. Soc. London 99. 610–25. April. Dartford, Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

E. Groschuff, *Über die Löslichkeit von Wasser in Benzol, Petroleum, Paraffinöl*. (Vgl. Chemisch Weekblad 7. 687; C. 1910. II. 1342.) Die KW-stoffe lassen sich am weitgehendsten durch Dest. über geschmolzene Alkalimetalle trocknen. Erhitzen an der Luft auf 120–130° ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Entfernung größerer, in Lsg. befindlicher Wassermengen aus den höher sd. Ölen. Bei technischen Ölen, besonders bei dem sogenannten *Transformatoröl*, bewirkt Erhitzen, sowie Behandlung mit Alkalimetallen tiefer gehende Veränderungen. — Für die Best. der Löslichkeit des W. wurde amerikanisches Petroleum nach Erhitzen auf 120–130° dreimal über frischem, geschmolzenem Natrium, das Paraffinöl (Paraffin. liquid., Ph. G. II) ebenso zweimal im Vakuum, das Bzl. nach Stehen mit metallischem Na zweimal über einer fl. Kalium-Natrium-Legierung destilliert. Die Löslichkeitsbest. selbst wurde nach der Methode von ALEXEJEV ausgeführt; bezüglich der Einzelheiten des Verf. und der dabei verwendeten Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. Bei 18° nimmt Bzl. 0,051, Petroleum (D.<sup>20</sup> 0,792; Kp. 190–250°) 0,005, Paraffinöl (D.<sup>18</sup> 0,883; Kp.<sub>10</sub> 200–300°) 0,003 Gew.-% W. auf. Mit zunehmender Temp. steigt sowohl die Löslichkeit, als auch der Temperaturkoeffizient derselben. Die Löslichkeit nimmt bei den drei KW-stoffen mit abnehmendem Mol.-Gew. und abnehmendem Kp. zu. Die D. dagegen zeigt eine abweichende Reihenfolge. Bei Bezugnahme auf gleiche Volumina ist der Feuchtigkeitsgehalt des an W. gesättigten Petroleums und Paraffinöles von der gleichen Größenordnung wie der der an W.



gesättigten Luft, der des Bzl. dagegen weit größer. In *Transformatoröl* ist die *Löslichkeit des Wassers* nach orientierenden Verss. von ähnlicher Größenordnung wie bei den drei eingehender untersuchten Ölen. — Der Stabilitätsgrad der beim Abkühlen aus den an W. gesättigten Ölen sich abscheidenden Feuchtigkeitsnebel war bei dem Transformatoröl (Löslichkeit des W. größer als bei Petroleum) am größten, dann folgte Paraffinöl, darauf Petroleum, zuletzt Bzl.; die Zunahme des Stabilitätsgrades folgte also nicht der umgekehrten Reihenfolge in der Löslichkeit. Das Verhalten der Öle ist hier in Übereinstimmung mit den Unterss. von MEUNIER und MAURY (Collegium 1910. 277; C. 1910. II. 1416) über Ölemulsionen in W. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 348—54. 1/5. [7/3.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

**John Cannell Cain**, *Über p-Nitrosomethyläthylanilin, ein neues Zwischenprodukt für die Farbstoffindustrie. p-Nitrosomethyläthylanilin*,  $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ , erhält man aus Methyläthylanilinchlorhydrat mit salpetriger S.; das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln, die freie Base grüne Platten, aus verd. A., F. 66—67°. — Vf. hat aus der genannten Verb. den dem Methylenblau entsprechenden Farbstoff, in dem die Dimethylgruppe durch die Methyläthylgruppe ersetzt ist, dargestellt. Der, *Methylenblau M. E.* (d. h. methylethyl) genannte Farbstoff färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle grün, und zwar stärker als das gewöhnliche Methylenblau. (Reports of 7. Intern. Congr. London 1909. Sect. IV. B. Sep. v. Vf.) BUSCH.

**Frederic Stanley Kipping** und **Frederick Challenger**, *Die Spaltung asymmetrischer Derivate der Phosphorsäure*. Wenn auch MEISENHEIMER und LICHTENSTADT (S. 801) zugestanden werden muß, daß sie zuerst den einwandfreien Nachweis der Existenz opt.-akt. P-Verbb. erbracht haben, so muß doch der einzige erhebliche Einwand, den sie gegen die Unters. von LUFF u. KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 95. 1993; C. 1910. I. 521) vorbringen, zurückgewiesen werden. Denn es war schon gezeigt worden, daß die isomeren Amide gegen Alkali beständig sind, was das Vorliegen einer Strukturisomerie, die doch die überhaupt sehr seltene Amidimidisomerie sein müßte, wohl ausschließt. Nur um diesen Punkt noch sicherzustellen, werden die Verss. mit der Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäure mitgeteilt, welche die früher erhaltenen Resultate durchaus bestätigen. So gelingt eine Spaltung nur mit den Amidinen aktiver Basen, nicht aber mit Salzen; hierzu kommt die Beobachtung, daß Amide symm. Basen die in Frage stehende Isomerie nicht zeigen.

**Experimentelles.** *Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorylchlorid*;  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{ClP} = \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_{10}\text{H}_7)\text{Cl}$ , aus  $\beta$ -Naphthol und Phenylphosphorylchlorid beim Erhitzen, farblose, zähe Fl., Kp.<sub>29</sub> 286°, liefert beim Erhitzen mit W. *Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäure*,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_{10}\text{H}_7)\text{OH}$ , farbl., mkr. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 92—93°, fast unl. in W., swl. in PAe., ll. in A., Bzl., Essigester. — *p-Toluidinsalz*, Nadeln aus wss. A., F. 163—164°. — *Chininsalz*, Nadeln aus A. + Essigester, F. 174—175°, ll. in A., Bzl., wl. in Essigester, unl. in Ä.,  $[\alpha]_D = -108,6^\circ$  (0,1623 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol). — *Strychninsalz*, farblose Nadeln aus Essigester + Methylalkohol, F. 142—143°, wl. in Essigester, W., ll. in Chlf., A., Aceton. — *Cinchonidinsalz*, Krystalle aus wss. Methylalkohol, F. 196—197°, sll. in Chlf., ll. in Bzl., Essigester, unl. in Ä., PAe., W. — *Cinchoninsalz*, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 178—181°, ll. in A., Bzl., unl. in W., PAe. — *Brucinsalz*, Krystallpulver, aus Essigester durch PAe. abgeschieden, von unbestimmtem F., ll. in A., Chlf., unl. in W., PAe. — *1-Menthylaminsalz*, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 181—182°, ll. in A., Essigester, wl. in PAe., fast unl. in W.,  $[\alpha]_D = -15,5^\circ$  (0,3745 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol).

*Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäure-1-menthylamid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{NP}$ , aus Phenyl- $\beta$ -

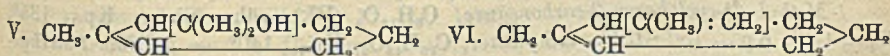
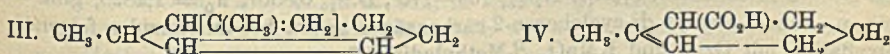
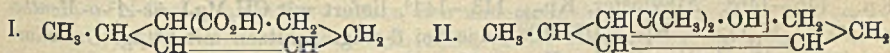


naphthylphosphorylchlorid und 1-Menthylamin beim Kochen in Ä., zerfällt beim Umkrystallisieren aus wss. Aceton in die  $\alpha$ -Form, Nadeln, F. 135—136°, swl. in PAe., unl. in W.,  $[\alpha]_D = -37,2^\circ$  (0,584 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol), und die leichter l.  $\beta$ -Form, Nadeln, F. 94—96°,  $[\alpha]_D = -29,1^\circ$  (0,3043 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); beide Isomere sind alkalibeständig; eine Hydrolyse zu den aktiven Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäuren gelang nicht. — Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäureamid,  $C_{16}H_{14}O_3NP = PO(OC_6H_5)(OC_{10}H_7) \cdot NH_2$ ; aus Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorylchlorid und mäßig konz. wss.  $NH_3$ , Tafeln aus A., F. 152—153°, ll. in Chlf., zl. in Bzl., A., wl. in Ä., PAe., W.; sehr beständig gegen KOH. — Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorsäure-p-toluidid,  $C_{23}H_{20}O_3NP$ , aus Phenyl- $\beta$ -naphthylphosphorylchlorid u. 2 Mol. p-Toluidin in Bzl., Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 126—127°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in PAe., W. — Phenylphosphorsäure-di-p-toluidid,  $C_{20}H_{21}O_3NP = PO(OC_6H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ , aus Phenylphosphorylchlorid u. p-Toluidin in Bzl., Krystalle aus wss. A., F. 147—148°, ll. in Essigester, zl. in Ä., Chlf., A., swl. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London 99. 626—36. April. Nottingham. Univ. College.)

FRANZ.

William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese von Terpenen*. Teil XVIII. *Synthese des  $\Delta^5$ -o-Menthenols-(8),  $\Delta^6$ -o-Menthenols-(8) und der entsprechenden Menthadiene*. (Vgl. S. 1416.) In der Reihe der o-Menthenole-(8) ist bisher nur die  $\Delta^1$ -Verb. (KAY, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 87. 1068; C. 1905. II. 765) synthetisiert worden; jetzt werden noch die  $\Delta^5$ -,  $\Delta^6$ -,  $\Delta^7$ - u.  $\Delta^8$ -Verbb. (vgl. auch das folgende Ref.) mit den dazu gehörigen Menthadienen beschrieben, die alle nach dem wiederholt angewandten Verf. dargestellt wurden. — Die früher als 1-Methylcyclohexan-2-ol-6-carbonsäure (Journ. Chem. Soc. London 95. 1885; C. 1910. I. 271) beschriebene 1-Methylcyclohexan-6-ol-2-carbonsäure wird durch rauchende HBr in 6-Brom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure verwandelt, deren Äthylester beim Kochen mit Diäthylanilin ein bei  $Kp_{100}$  135—145° sd. Gemisch von 1-Methyl- $\Delta^5$ - u. - $\Delta^6$ -cyclohexen-2-carbonsäureester liefert; zur Trennung der beiden ungesättigten SS. wurde das Verf. der fraktionierten Veresterung und Hydrolyse angewendet: der bei gewöhnlicher Temp. schwer zu hydrolysierende Ester und die schwerer zu veresternde Säure sind die  $\Delta^6$ -Verbb.; die relativen Hydrolysegeschwindigkeiten werden zu ca. 42 und 64 gefunden.

1-Methyl- $\Delta^5$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$  (I.), zähes Öl,  $Kp_{30}$  139°; wird durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Ozon u.  $KMnO_4$  in Pentan- $\beta,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure (Journ. Chem. Soc. London 93. 580; C. 1908. I. 1781) verwandelt. — 1-Methyl- $\Delta^5$ -cyclohexen-2-carbonsäureäthylester,  $C_{10}H_{16}O_2$ , aus der S. und alkoh.  $H_2SO_4$ , Öl,  $Kp_{100}$  138—139°, gibt mit  $CH_3MgJ$  in Ä.  $\Delta^5$ -o-Menthenol-(8),  $C_{10}H_{18}O$  (II.), farbloser Sirup,  $Kp_{734}$  198—200° (unter geringer Zers.),  $Kp_{100}$  ca. 140°,  $Kp_{30}$  110—112°,  $D_{20}^{20}$  0,9404,  $n_D = 1,4792$ ; Phenylurethan,  $C_{17}H_{23}O_2N$ , aus dem Menthenol und Phenylcarbimid bei mehrtägigem Stehen, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 118 bis 119°. —  $\Delta^{6,(6)}$ -o-Menthadien,  $C_{10}H_{16}$  (III.), aus  $\Delta^5$ -o-Menthenol-(8) bei 6-tägigem Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$  oder bei 5-stünd. Kochen mit 6%ig. Oxalsäure, Öl,  $Kp_{765}$  170—171°,  $D_{17}^{17}$  0,8490,  $n_D = 1,4778$ ; addiert 4 Br.



1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$  (IV.), farbloser Sirup,  $Kp_{30}$  140



bis 142°, liefert mit Br in Chlf. bei  $-10^\circ$  1,6-Dibrom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2Br_2$ , Krystalle aus Ameisensäure, F. 160—162° nach dem Erweichen bei 155°, zers. sich beim Erhitzen mit wss.  $Na_2CO_3$ . — 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-2-carbonsäureäthylester liefert bei der Oxydation mit Ozon in Chlf. in Ggw. von W. den Aldehydester,  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , farbloser Sirup, der bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. u. darauffolgender Veresterung mit alkoh.  $H_2SO_4$   $\alpha$ -Acetyl adipinsäureäthylester,  $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , gelbliches Öl, Kp.<sub>25</sub> 180—182°, gibt mit  $FeCl_3$  Violettfärbung. — Bei 6-stünd. Kochen mit 15%ig. KOH erleidet 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-2-carbonsäure eine teilweise Umlagerung in 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$ , Krystalle aus Ameisensäure, F. 87—88°. —  $\Delta^6$ -o-Menthenol-(8),  $C_{10}H_{18}O$  (V.), aus 1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-2-carbonsäureäthylester und  $CH_3MgJ$  in Ä., zähes Öl, Kp.<sub>734</sub> 200—202° (unter geringer Zers.); Kp.<sub>30</sub> 107—108°,  $D_{20}^{20}$  0,9412,  $n_D = 1,4811$ ; liefert bei 6-stünd. Erhitzen mit 5%ig. Oxalsäure  $\Delta^{3,8(9)}$ -o-Menthadien,  $C_{10}H_{16}$  (VI.), Kp.<sub>765</sub> 170—171°,  $D_{20}^{20}$  0,8481,  $n_D = 1,4758$ . (Journ. Chem. Soc. London 99. 727—41. April. Manchester. Univ.)  
FRANZ.

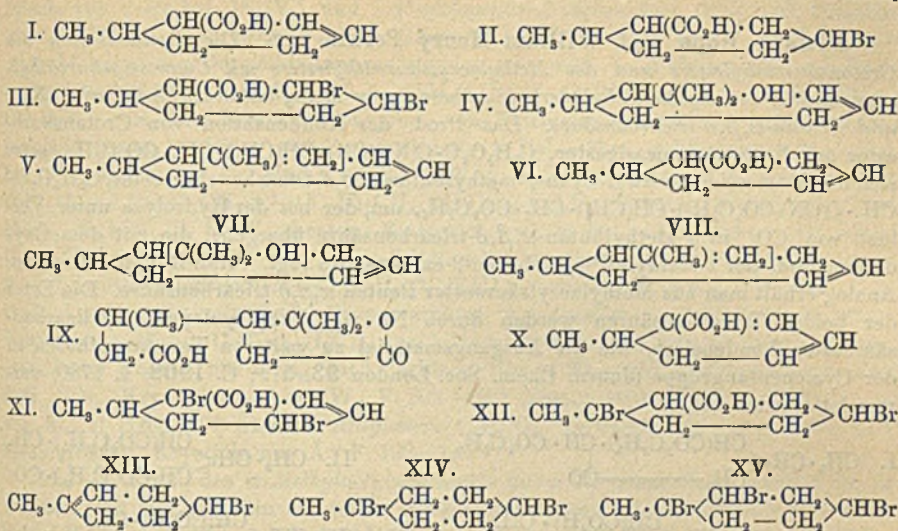
William Henry Perkin jun., Versuche über die Synthese von Terpenen. Teil XIX. Synthese des cis- und trans- $\Delta^3$ -o-Menthenols-(8),  $\Delta^4$ -o-Menthenols-(8) und der entsprechenden Menthadiene. (Vgl. vorsteh. Ref.). Das bei der Reduktion von 4-Oxy-o-toluylsäure (Journ. Chem. Soc. London 95. 1876; C. 1910. I. 270) entstehende Gemisch von cis- und trans-1-Methylcyclohexan-4-ol-2-carbonsäure wird durch Einw. von rauchender HBr und darauffolgender Veresterung in einen gebromten Ester verwandelt, der beim Kochen mit Diäthylanilin ein Gemisch der Ester der 1-Methyl- $\Delta^3$ - u. 1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure liefert, die wieder durch fraktionierte Veresterung und Hydrolyse getrennt werden. Die  $\Delta^4$ -Verbb. werden leichter verestert und hydrolysiert als die  $\Delta^3$ -Verbb.; die Hydrolysegeschwindigkeiten verhalten sich etwa wie 80:61. Die so gewonnene  $\Delta^3$ -Säure ist ein Gemisch von cis- und trans-Form, von denen diese durch Auskrystallisieren u. weiterhin durch partielle Veresterung und Hydrolyse, die cis-Formen reagieren etwas schneller, abgetrennt wird.

trans-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$  (I.), Krystallmasse, F. 60 bis 62°, Kp.<sub>60</sub> 162—163°, sll. in den gewöhnlichen Fl., entfärbt  $KMnO_4$  sofort. Äthylester, unangenehm riechendes Öl, Kp.<sub>100</sub> 144—146°. — trans-4-Brom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2Br$  (II.), aus trans-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure und rauchender HBr, Tafeln aus Ameisensäure, F. 123—125°. — trans-3,4-Dibrom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2Br_2$  (III.), aus trans-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure in Chlf. und Br bei  $-10^\circ$ , Krusten aus PAe., F. ca. 125 bis 126° (Zers.); die Lsg. in  $Na_2CO_3$  zers. sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Öls. — trans- $\Delta^3$ -o-Menthenol-(8),  $C_{10}H_{18}O$  (IV.), aus trans-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäureester und  $CH_3MgJ$ , Öl, Kp.<sub>30</sub> 110—111°, liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit 6%ig. Oxalsäure trans- $\Delta^{3,8(9)}$ -o-Menthadien,  $C_{10}H_{16}$  (V.), Kp.<sub>760</sub> 170°,  $D_{20}^{20}$  0,8477,  $n_D = 1,4749$ . — cis-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$ , Kp.<sub>20</sub> 145—146°. Äthylester, Kp.<sub>100</sub> 143—144°, liefert mit  $CH_3MgJ$  cis- $\Delta^3$ -o-Menthenol-(8),  $C_{10}H_{18}O$ , Öl, Kp.<sub>30</sub> 107—108°, das bei 6-stdg. Erhitzen mit 6%ig. Oxalsäure cis- $\Delta^{3,8(9)}$ -o-Menthadien,  $C_{10}H_{16}$ , Kp.<sub>762</sub> 169—170°,  $D_{20}^{20}$  0,8507,  $n_D = 1,4825$ , gibt. — cis- u. trans-1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure geben bei aufeinander folgender Oxydation mit Ozon und  $KMnO_4$   $\beta$ -Methyladipinsäure.

1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2$  (VI.), zäher Sirup, Kp.<sub>12</sub> 135°, Kp.<sub>20</sub> 143°, Kp.<sub>100</sub> 180—181°. Äthylester,  $C_{10}H_{16}O_2$ , Kp.<sub>100</sub> 140°. — 5-Brom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2Br$ , aus 1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure und rauchender HBr, farblose Nadeln aus Ameisensäure, F. 134°. — 4,5-Dibrom-1-methyl-



cyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{10}O_2Br_2$ , aus 1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure in Chlf. und Br bei  $-10^\circ$ , körnige M. aus Ameisensäure, F. ca.  $150^\circ$  nach dem Erweichen bei  $140^\circ$ ; beim Erwärmen der Lsg. in  $Na_2CO_3$  scheidet ein Bromlacton zu entstehen. —  $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäure (vgl. das folgende Ref.), aus 1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure bei aufeinander folgender Oxydation mit Ozon,  $KMnO_4$ ,



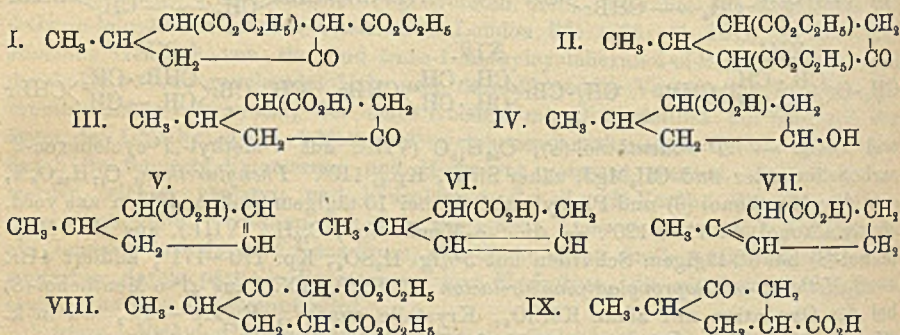
und  $CrO_3$ . —  $\Delta^4$ -o-Menthenol-(8),  $C_{10}H_{18}O$  (VII.), aus 1-Methyl- $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäureester und  $CH_3MgJ$ , zäher Sirup,  $Kp_{30}$   $110^\circ$ . Phenylurethan,  $C_{17}H_{25}O_2N$ , aus  $\Delta^4$ -o-Menthenol-(8) und Phenylcarbimid bei 10-tägigem Stehen, Fäden aus verd. Methylalkohol, F.  $119-120^\circ$ . —  $\Delta^{4,8(9)}$ -o-Menthadien,  $C_{10}H_{16}$  (VIII.), aus  $\Delta^4$ -o-Menthenol-(8) bei 10-tägigem Schütteln mit 5%ig.  $H_2SO_4$ ,  $Kp.$   $170-171^\circ$ ; addiert 4 Br. —  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxyisopropyladipinsäurelacton,  $C_{10}H_{18}O_4$  (IX.), aus  $\Delta^4$ -o-Menthenol-(8) bei der Oxydation mit alkal.  $KMnO_4$ , Krystalle aus W., F.  $113-114^\circ$ , wl. in k. W., Ä., PAe., Bzl.; Äthylester,  $C_{12}H_{20}O_4$ ,  $Kp_{20}$   $188-190^\circ$ .

Bei der Isolierung der 1-Methyl- $\Delta^3$ - und - $\Delta^4$ -cyclohexen-2-carbonsäure findet man daneben noch etwas o-Toluylsäure und  $\Delta^{2,4}$ -Dihydro-o-toluylsäure (1-Methyl- $\Delta^{2,4}$ -cyclohexadien-2-carbonsäure),  $C_8H_{10}O_2$  (X.), Krystalle aus verd. Essigsäure, F.  $128^\circ$ , swl. in k. W., l. in h. PAe., ll. in w. Chlf. Die Konstitution dieser S. folgt daraus, daß sie nur 2 Br addiert unter B. von 2,5-Dibrom-1-methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-2-carbonsäure,  $C_8H_{10}O_2Br_2$  (XI.), Tafeln aus Ameisensäure, F.  $147-148^\circ$ , ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe., die kein Br in  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl enthält, weil beim Kochen der Lsg. in  $Na_2CO_3$  kein gebromter KW-stoff entsteht; hierzu kommt noch, daß die Lage der einen Doppelbindung dadurch bestimmt sein dürfte, daß das HO der 4-Oxy-o-toluylsäure aus der reduzierten Verb. in Form von W. abgespalten wird. — Gelegentlich wurde bei der Einw. von HBr auf die Reduktionsprodd. der 4-Oxy-o-toluylsäure neben den anderen gebromten SS. trans-1,4-Dibrom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure,  $C_8H_{12}O_2Br_2$  (XII.), Prismen aus Bzl., F.  $175-177^\circ$  (Zers.), fast unl. in PAe., wl. in k. Bzl., ll. in w. Bzl., Ameisensäure, erhalten; sie dürfte aus der unter den Reduktionsprodd. der 4-Oxy-o-toluylsäure vorhandenen trans-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-4-ol-2-carbonsäure entstehen, deren cis-Form das l. c. beschriebene Lacton  $C_8H_{10}O_2$ , F.  $44^\circ$ , bildet. — 4-Brom-1-methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen,  $C_7H_{11}Br$  (XIII.), aus 1,4-Dibrom-1-methylcyclohexan-2-carbonsäure beim Schütteln mit wss.  $Na_2CO_3$ , schweres Öl,  $Kp.$   $178-180^\circ$ , liefert mit rauchender HBr 1,4-Di-



brom-1-methylcyclohexan,  $C_7H_{12}Br_2$  (XIV.),  $Kp_{40}$  ca.  $135^\circ$  (unter geringer Zers.). — 1,2,4-Tribrom-1-methylcyclohexan,  $C_7H_{11}Br_3$  (XV.), aus 4-Brom-1-methylcyclohexen in Chlf. und Br bei  $-10^\circ$ , Krystalle, F.  $57-58^\circ$ , scheint in kleinen Mengen fast unzersetzt zu destillieren. (Journ. Chem. Soc. London 99. 741-61. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

Edward Hope und William Henry Perkin jun., *Die Kondensation des Crotonsäureäthylesters und des Methylacrylsäureäthylesters mit Cyanessigsäureäthylester und Bromessigsäureäthylester. Synthese der  $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure und Pentan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure.* Das Prod. der Kondensation von Crotonsäureester mit Natriumcyanessigester,  $C_2H_5O_2C \cdot C(Na)(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , setzt sich mit Bromessigester zu  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäureester,  $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , um, der bei der Hydrolyse unter Verlust von  $CO_2$  in  $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure übergeht, die mit dem Oxydationsprod. der 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-2-carbonsäure (vgl. vorst. Ref.) identisch ist. Analog erhält man aus Methylacrylsäureester Pentan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure. Die Ester der beiden Tricarbonsäuren werden durch Na zu Methylcyclopentanondicarbonsäureester kondensiert, die als Ausgangsmaterial zu weiteren Terpensynthesen in der Cyclopentangruppe (Journ. Chem. Soc. London 93. 579; C. 1908. I. 1780) verwendet werden sollen.



Experimentelles.  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{28}O_6N = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , aus Natriumcyanessigester (aus 17,5 g feinverteiltem Na unter 200 ccm Bzl. und 85 g Cyanessigester dargestellt) bei 24-stdg. Erhitzen mit 87 g Crotonester u. darauffolgendem kurzen Erhitzen mit 150 g Bromessigester, Öl,  $Kp_{13}$   $205-208^\circ$ , liefert bei 18-stdg. Kochen mit 40% ig.  $H_2SO_4$   $\gamma$ -Methylbutan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , farblose Warzen aus HCl, F.  $153-154^\circ$ , sll. in W., zwl. in HCl. Äthylester,  $C_{14}H_{24}O_6$ , aus der S. u. alkoh.  $H_2SO_4$  bei 3-tägigem Stehen,  $Kp_{20}$   $180-183^\circ$ , liefert beim Erhitzen in Bzl. mit fein verteiltem Na 1-Methylcyclopentan-4-ondicarbonsäureäthylester,  $C_{13}H_{18}O_6$  (I. oder II.), fast farbloses Öl,  $Kp_{13}$   $168-171^\circ$ , gibt mit  $FeCl_3$  Violettfärbung; Semicarbazon,  $C_{13}H_{21}O_5N_3$ , Krystalle aus Essigester, F.  $114-116^\circ$ . — 1-Methylcyclopentan-4-on-2-carbonsäure,  $C_7H_{10}O_3$  (III.), aus 1-Methylcyclopentan-4-ondicarbonsäureester beim Kochen mit 6% ig. HCl, F.  $49$  bis  $50^\circ$ ,  $Kp_{15}$   $175-177^\circ$ , sll.; Oxim,  $C_7H_{11}O_3N$ , Krystalle aus Ä., F.  $135-136^\circ$ ; Semicarbazon,  $C_8H_{13}O_3N_3$ , Krystalle aus W., F.  $215-217^\circ$  (Zers.). Äthylester,  $C_8H_{14}O_3$ ,  $Kp_{10}$   $128^\circ$ ; Semicarbazon,  $C_{10}H_{17}O_3N_3$ , Krystalle aus Ä., F.  $124-126^\circ$ .

1-Methylcyclopentan-4-ol-2-carbonsäure (IV.), aus 1-Methylcyclopentan-4-on-2-carbonsäure bei der Reduktion mit Na-Amalgam unter Einleiten von  $CO_2$ , zäher Sirup,  $Kp_{16}$   $183-185^\circ$  (unter starker Zers.). Äthylester,  $C_9H_{16}O_3$ , Öl,  $Kp_{13}$   $127-128^\circ$ , gibt

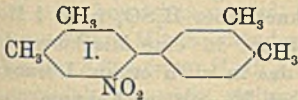


beim Erhitzen mit Acetylchlorid *4-Acetoxy-1-methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylester*,  $C_{11}H_{19}O_4$ , farbloses Öl,  $Kp_{100}$  183°. — *4-Brom-1-methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylester*,  $C_9H_{15}O_2Br$ , aus 1-Methylcyclopentan-4-ol-2-carbonsäure bei Einw. von rauchender HBr und Veresterung des Prod. mit alkoh.  $H_2SO_4$ , farbloses Öl,  $Kp_{20}$  123—125°, liefert beim Kochen mit Diäthylanilin und Hydrolyse des Prod. ein Gemisch von *1-Methyl-Δ<sup>3</sup>* (V.) und *-Δ<sup>1</sup>-cyclopenten-2-carbonsäure* (VI.) und daneben etwas *1-Methyl-Δ<sup>5</sup>-cyclopenten-2-carbonsäure* (VII.), F. 131—132° (l. c.), die durch eine Verschiebung der Doppelbindung entstanden sein muß. — *β-Cyanpentan-α,β,δ-tricarbonsäureäthylester*,  $C_{15}H_{23}O_6N = C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ , aus dem Kondensationsprod. von Natriumcyanessigester und *α*-Methylacrylsäureester bei Einw. von Bromessigester in Bzl., zähes, gelbliches Öl,  $Kp_{13}$  204 bis 207°, liefert bei der Hydrolyse mit 40% ig.  $H_2SO_4$  *Pentan-α,β,δ-tricarbonsäure*,  $C_5H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ , Krystallkrusten aus Salzsäure, F. 158°, ll. in W., Aceton, Essigester, wl. in Bzl., Chlf., PAe. *Äthylester*,  $C_{14}H_{24}O_6$ , farbloses Öl,  $Kp_{13}$  170—174°; wird durch Na zu *1-Methylcyclopentan-2-on-3,4-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{18}O_5$  (VIII.), farbloses Öl,  $Kp_{12}$  156—158°, l. in verd. Alkali, gibt mit  $FeCl_3$  Purpurfärbung, kondensiert. — *1-Methylcyclopentan-2-on-4-carbonsäure*,  $C_7H_{10}O_3$  (IX.), aus 1-Methylcyclopentan-2-on-3,4-dicarbonsäureester beim Kochen mit 6% ig. HCl, farbloser Sirup,  $Kp_{12}$  162—165°; *Semicarbazon*,  $C_8H_{13}O_3N_3$ , Krystallpulver aus W., F. 202—203° (Zers.); *Oxim*,  $C_7H_{11}O_3N$ , Krystalle aus Ä., F. 166—167° (Zers.). *Äthylester*,  $C_9H_{14}O_3$ , farbloses Öl,  $Kp_{14}$  115—117°; *Semicarbazon*, Krystalle aus Ä., F. 138—140°.

Bei der Darst. des *α-Methylacrylsäureesters* aus *α*-Bromisobuttersäureester durch Erhitzen mit Diäthylanilin entstehen erhebliche Mengen  $C_2H_5Br$ , womit ein wesentlicher Verlust an Material verbunden ist, da die zuerst entstehende quartäre Verb. offenbar nach zwei Richtungen zerfällt (vgl. LE SUEUR, HAAS, Journ. Chem. Soc. London 97. 175; C. 1910. I. 1127); bessere Resultate erhält man bei Anwendung von Chinolin. Ähnlich verhält sich der *α*-Brombuttersäureester bei der Umwandlung in Crotonester. (Journ. Chem. Soc. London 99. 762—75. April. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Arthur William Crossley und Charles Herbert Hampshire, *6-Nitro-3,4,3',4'-tetramethyldiphenyl*. Wenn man rauchende  $HNO_3$  zu o-Xylol (Journ. Chem. Soc. London 95. 202; C. 1909. I. 1320) fügt, so entsteht neben Mono- u. Dinitroxylolen eine Verb.  $C_{16}H_{17}O_2N$ , die jetzt als *6-Nitro-3,4,3',4'-tetramethyldiphenyl* (I.), gelbe Nadeln aus A., F. 115°, ll. in Chlf., Aceton, Essigester, zl. in PAe., w. A., erkannt wurde. Es liefert beim Erhitzen mit verd.  $HNO_3$  (D. 1,15) auf 170—180° *6-Nitrodiphenyl-3,4,3',4'-tetracarbonsäure*,  $C_{16}H_9O_6N$ , weiße Nadeln mit  $1H_2O$  aus



W., erweicht bei 220°, entwickelt bei 225° Gas und liefert bei 228° eine klare Schmelze, ll. in A., Aceton, fast unl. in Bzl., Chlf.;  $Ag_4 \cdot C_{16}H_9O_6N$ , gelblicher Nd. — Erwägt man, daß diese S. glatt in den *Tetraäthylester*,  $C_{24}H_{25}O_6N$ , farblose Nadeln aus A., F. 126—127°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, übergeht und nach SCHULTZ (LIEBIGS Ann. 207. 352) beim Nitrieren von Diphenyl die Nitrogruppe nur in o- oder p-Stellung tritt, so wird die 6-Stellung der Nitrogruppe sehr wahrscheinlich. — *Tetranitrotetramethyldiphenyl*,  $C_{16}H_{14}O_8N_4$ , aus Nitrotetramethyldiphenyl beim Eintragen in rauchende  $HNO_3$  und längeren Stehen der erhaltenen Lsg.; beim Krystallisieren des durch W. abgeschiedenen Prod. aus verd. Aceton erhält man zwei Isomere: Nadeln, F. 267—268°, u. prismat. Nadeln, F. 208—210°.

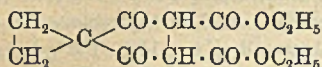
*Aminotetramethyldiphenyl*,  $C_{16}H_{19}N$ , aus Nitrotetramethyldiphenyl beim Erhitzen mit Sn und HCl und Zers. des in der Kälte auskrystallisierenden Hydrochlorids,



farblose Nadeln aus PAe., F. 80°, ll. in Essigester, Aceton, Bzl., l. in A.; C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N·HCl, Krystalle aus verd. HCl. — 3,4,3',4'-Tetramethyldiphenyl, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>, aus diazotiertem Aminotetramethyldiphenyl bei Einw. von SnCl<sub>2</sub> oder aus 4-Jod-o-xylo bei Erhitzen mit Kupferpulver bis auf 268°, gelbliche Nadeln aus A., F. 76—77°, ll. in Chlf., Bzl., Essigester; die zweite Synthese beweist die Konstitution des KW-stoffs; liefert beim Nitrieren Tetranitrotetramethyldiphenyl vom F. 267—268°. — 4-Jod-o-xylo, aus diazotiertem Amino-o-xylo (durch Reduktion von 4-Nitro-o-xylo erhalten) und KJ, schweres, gelbes Öl, Kp. 228—232° (unter einiger Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 721—26. London, 17 Bloomsbury Square. Pharm. Soc. Research Lab.)

FRANZ.

Dan Radulescu, *Synthese spyrocyclischer Verbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2770; C. 1909. II. 692.) Während Vf. früher (l. c.) eine Substanz von nebenstehendem Schema nicht erhalten konnte, ist es ihm in der unten beschriebenen Weise jetzt gelungen, das Reaktions-



schriebenen Weise jetzt gelungen, das Reaktionsprod. in Form zweier Säuren, der entsprechenden Estersäure u. der zweibasischen S. zu isolieren. —

Beim Zufügen von 20 g Natriumamid zu einer Mischung von 37 g Cyclopropan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäureester und 35 g Bernsteinsäureester im 5-fachen Vol. absol. Ä. bei 10 bis 15°, wobei sich die Mischung erwärmt, und NH<sub>3</sub> entweicht, erhält man ein Gemisch der Na-Salze der beiden SS. u. der Natriumverb. des Succinylbernsteinsäureesters, deren B. durch die Ggw. einer kleinen Menge Natriumalkoholat zu erklären ist, das bei der gleichzeitig stattfindenden Verseifung entsteht; durch fraktionierte Fällung durch SS. läßt sich das Gemisch in die einzelnen Komponenten zerlegen; manchmal kann man auch kleine Mengen Bernsteinsäureimid isolieren.

Monoäthylester des Cyclopropan-cyclopentan-2,5-dion-3,4-dicarbonsäure-(1,1)-spirans, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, durchscheinende Schuppen, aus wenig sd. W. (bei langem Sieden, Anwendung von mehr als 1,5 g der S. in 25—30 ccm W. und häufiger Krystallisation wird das Prod. verunreinigt), F. 153—154° unter Zers. u. Entw. von CO<sub>2</sub>; erstarrt dann wieder, ohne sich ein zweites Mal zu verflüssigen; ll. in A., Aceton, Methylalkohol, wl. in Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe.; ll. in h. W.; verhält sich mit Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische S. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus sd. W. geht die Estersäure in die zweibasische über. Beim Erhitzen auf 180 bis 190° verliert sie CO<sub>2</sub> u. verwandelt sich in ein schon früher (l. c.) beschriebenes blaues Prod.; bei 250° zers. sie sich vollständig. — Cyclopropan-cyclopentan-2,5-dion-3,4-dicarbonsäure-(1,1)-spiran, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O; blattförmige Nadeln, aus sd. W., F. 161° unter teilweiser Zers.; enthält nach dem Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch 1 Mol. W.; verwandelt sich etwas oberhalb ihrer Schmelztemp. in eine Mischung des blauen Prod. (s. o.) und eines körnigen Anhydrids, das in allen organ. Lösungsmitteln unl. ist und nicht ohne Zers. schm.; verliert bei 70—80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> allmählich ihr Krystallwasser, aber gleichzeitig tritt Zers. unter Verlust von CO<sub>2</sub> ein; bei der Veresterung mit absol. A. und HCl entsteht die Estersäure. — Mit FeCl<sub>3</sub> geben beide SS. eine innige Violettfärbung, die für  $\beta$ -Ketonsäuren charakteristisch ist. Beim Behandeln mit Alkali zers. sich beide SS. fast quantitativ in Bernsteinsäure und Cyclopropan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure; sie addieren keine Halogenwasserstoffsäuren; durch Br werden sie unter Abspaltung von HBr zers.; sie reagieren weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin. Durch längeres Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden sie in Bernsteinsäure, Cyclopropan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure und ein flüchtiges Keton zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1018—22. 6/5. [22/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Dan Radulescu, *Über die Nomenklatur der Spirane*. Da die von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3771; C. 1901. I. 365) vorgeschlagene Nomenklatur







**Hermann Kast**, *Chlorierung von  $\alpha$ -Naphthol*. Veranlaßt durch die Mitteilung von REISSERT (vgl. S. 1588) bemerkt Vf., daß 1,4-Chlornaphthol,  $C_{10}H_7OCl$ , in einfacherer Weise durch Einw. von Sulfurylchlorid auf  $\alpha$ -Naphthol in b. Chlf. erhalten werden kann; Nadeln, aus Chlf., F. 120—121°; Pikrat: F. 170—171°. Läßt man das Sulfurylchlorid in die k. Lsg. eintropfen, so ist die Ausbeute geringer. Die entstehenden Nebenprodd. sind viel leichter l. als das 1,4-Chlornaphthol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1337. 20/5. [24/4.]) BUSCH.

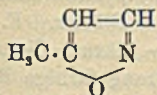
**A. Smits**, *Die P-T-X-Raumdarstellung vom System Äther-Anthrachinon*. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 445—49. — C. 1910. I. 1403.) GROSCHUFF.

**M. Tswett**, *Über die Löslichkeitsverhältnisse der Chlorophylline und eine neue Methode zur Isolierung derselben*. WILLSTÄTTER u. STOLL (S. 490) haben nun bestätigt, daß krystallisiertes Chlorophyll ein Derivat, richtiger ein Derivatengemisch (von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chlorophyllin) ist. Die neuerlichen Beobachtungen von WILLSTÄTTER und HUG (S. 1592) decken sich augenscheinlich mit den vom Vf. schon früher gemachten (vgl. die Chromophylle im Pflanzen- und Tierreich, S. 206, Warschau). Die Chlorophylline  $\alpha$  u.  $\beta$  sind in reinem PAe. unl., l. aber in Ggw. von A. und einigen anderen Substanzen. Ähnlich wirkende Stoffe müssen sich in Chloroplasten vorfinden, denn man kann frischen, zerquetschten Blättern auch mit reinem PAe. die Chlorophylline entziehen, wenn man dieselben aus ihrer Adsorptionsverb. mit dem Chloroplastenstroma löst, z. B. durch kurzes Erwärmen der Blätter auf 60—70°; dann quellen die Chlorophyllfarbstoffe, mit einem kolloidalen Begleiter gemengt, als Chloroglobinkügelchen aus den Chloroplasten heraus. Andererseits ist auch der trockene Rückstand eines äth. Blätterextraktes in PAe. größtenteils l. Den die Löslichkeit der Chlorophylline in alkoholfreiem PAe. verursachenden Körper kann man durch Verteilen zwischen den Phasen des Systems 100 Vol. PAe. + 80 Vol. A. + 20 Vol. W. aus den Chlorophyllinen abtrennen, wobei er in die wass.-alkoh. Phase übergeht. Schüttelt man petroläth. Lsgg. des Chlorophylls mehrmals mit 80%ig. A., wäscht sorgfältig mit W. und läßt über W. stehen, so fällt der größte Teil der Chlorophylline als feines, langschwebendes Präcipitat aus, während in der Lsg. das Carotin mit etwas Xanthophyll hinterbleibt. Die Fällung kann man durch Zentrifugieren, Filtrieren oder Adsorption durch wenig  $CaCO_3$  sammeln. In  $CS_2$  gelöst und der chromatographischen Adsorptionsanalyse unterworfen und auch nach dem Spektrum erweist sie sich als ein Gemenge von Chlorophyllin  $\alpha$  und  $\beta$ . Das Chlorophyllingemisch aus Blättern von *Cytisus laburnum* ist wachsartig, unl. in reinem, l. in alkoholhaltigem PAe., in reinem Bzl. oder  $CS_2$ ; aus der Lsg. in 80%ig. A. und Methylalkohol geht es beim Ausschütteln mit PAe. so gut wie vollständig in den letzteren über (normale KRAUSSCHE Rk.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1124—27. 6/5. [8/4.] Botan. Inst. Polytechnikum Warschau.) BLOCH.

**L. Claisen**, *Darstellung von  $\alpha$ -Methylisoxazol aus den Acetalen des Tetrolaldehyds*. Da die Möglichkeit vorlag, daß das nach den von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 59; C. 1909. I. 763) angegebenen Verf. dargestellte  $\alpha$ -Methylisoxazol noch kleine Beimengungen von  $\gamma$ -Methylisoxazol enthielt, so hat der Vf. unter Benutzung des für die Darst. des Isoxazols selbst und des Phenylisoxazols angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3665; C. 1903. II. 1311) das  $\alpha$ -Methylisoxazol vom Crotonaldehyd (DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1217; C. 1909. I. 437) ausgehend über das Crotonaldehyddibromid, Dibrombutyracetal, Tetrolacetal (vgl. VIGUIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 408; C. 1909. II. 1420) und Tetrolaldehydoxim in reinem Zustand dargestellt. — *Crotonaldehyddibromid*,  $\alpha,\beta$ -Dibrombutanol,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$ . Aus Crotonaldehyd und Br in  $CS_2$ . Lichtgelbes,



dickes Öl, Kp.<sub>14</sub> 75—82°; läßt sich im Gegensatz zu den Angaben VIGUIER im Vakuum bei vorsichtigem Erhitzen destillieren. — *Monobromcrotonaldehyd*, CH<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>HBr·CHO (wahrscheinlich CH<sub>3</sub>·CH : CBr·CHO). Man fügt Brom zu unverdünntem Crotonaldehyd unter Abkühlung und trägt in das Reaktionsprod. bei gewöhnlicher Temperatur gepulvertes K-Acetat ein. Öl, Kp.<sub>15</sub> 63°. — *Monobromcrotonaldehyddimethylacetal*, CH<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>HBr·CH(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus Bromcrotonaldehyd, Orthoameisensäuremethylester, Methylalkohol und etwas rauchender HCl. Fl. von kamillenartigem Geruch, Kp.<sub>10</sub> 59; Kp. 175° fast ohne Zers.; D.<sup>15</sup> 1,357. — In der gleichen Weise entsteht das Diäthylacetal mittels A. und Orthoameisensäureäthylester. — Die Angabe VIGUIERS, daß die HBr-Abspaltung aus den Bromcrotonacetalen nur schwierig erfolgt, kann der Vf. nicht bestätigen. — *Tetrolaldehyddimethylacetal*, CH<sub>3</sub>·C : C·CH(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Beim Kochen von Bromcrotonaldehyd mit methylalkoh. KOH. Durchdringend riechende Fl., Kp. 144—145°, D.<sup>15</sup> 0,954. Gibt mit HgCl<sub>2</sub> einen Nd. Geht beim Erhitzen mit methylalkoh. Na-Methylat im Rohr auf 100° in ein bei 160—166° sd. Öl (vielleicht  $\beta$ -Methoxycrotonaldehyddimethylacetal) über. — Der freie *Tetrolaldehyd*, CH<sub>3</sub>·C : C·CHO, konnte wegen der beträchtlichen Verharzung, die beim Kochen des Dimethylacetals mit Mineralsäuren eintritt, bis jetzt nur in kleiner Menge erhalten werden. Er ist eine farblose, in W. nur beschränkt l. Fl. von acroleinartigem Geruch; sein Kp. ist bisher nur annähernd, zu 103—110°, bestimmt. Durch wss. NaOH wird er unter B. von Allylen, CH<sub>2</sub>·C : CH, und ameisensaurem Na zers. Von einer eingehenden Unters. des Aldehyds wird mit Rücksicht auf die in Aussicht gestellte Mitteilung VIGUIER Abstand genommen. — *Tetrolaldehydoxim*, CH<sub>3</sub>·C : C·CH : N·OH. Beim Eintragen von Tetrolaldehyd in eine Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin in W. und 25%ig. HCl unter Kühlung. Nadeln, F. 103°; zl. in W., A., Ä. und Essigester. Wird durch eine Spur NaOH glatt in das isomere  $\alpha$ -Methylisoxazol umgelagert, durch überschüssige NaOH und alkoh. Na-Alkoholat gleich weiter zu Cyanaceton, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CN, isomerisiert. Auch trockene Schwermetalloxyde, wie CuO, lagern das Oxim beim Erhitzen in das Isoxazol um. —  $\alpha$ -Methylisoxazol (s. Formel). Bei langsamem Eintragen des Oxims in eine ca. 10%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. oder beim Eintragen von Tetrolaldehyddimethylacetal in eine sd. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin. Kp.<sub>760</sub> 122,1°; D.<sup>15</sup> 1,030. Diese Werte stimmen mit den früher für das aus dem „Sesquioxim“ dargestellte Methylisoxazol gefundenen so gut überein, daß man letzteres als ein von dem isomeren  $\beta$ -Methylisoxazol ganz freies Prod. betrachten muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1161—69. 6/5. [7/4.])

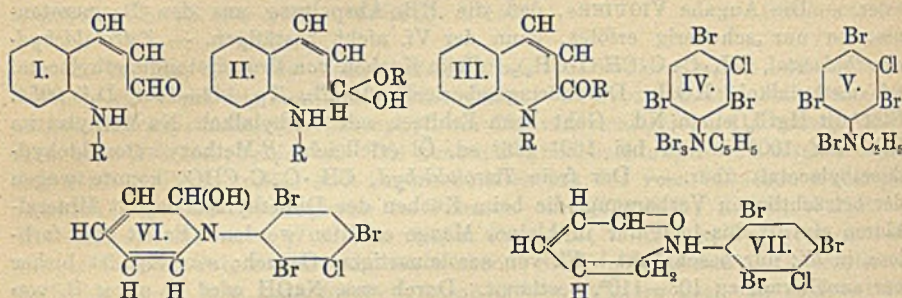


SCHMIDT.

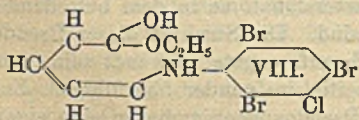
W. König, *Über Pseudobasen der Pyridinreihe*. In bezug auf eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von KAUFMANN und STRÜBIN (S. 1140) über die Konstitution derjenigen *Pseudoammoniumbasen*, welche sich von cyclischen quaternären Ammoniumsalzen erklärten, hebt Vf. hervor, daß er schon in seiner Habilitationsschrift (Würzburg 1907) zu ganz ähnlichen Schlüssen gelangt sei. Einige Pseudobasen aus gewissen Arylpyridiniumsalzen, wie sie sich durch Spaltung von Pyridinfarbstoffen gewinnen lassen, zeichnen sich durch relative Beständigkeit aus. Diese ist im allgemeinen um so beträchtlicher, je mehr Wasserstoffatome in dem betreffenden Aryl durch Nitrogruppen oder Halogen ersetzt sind. Die Struktur dieser Pseudobasen muß mit der Struktur der Pyridinfarbstoffe aufs engste verwandt sein, denn beide Körperklassen lassen sich leicht wechselseitig ineinander überführen. Entsprechend der Ansicht von GADAMER, daß die Pseudoammoniumbasen eine eigenartige Tautomerie (Ammoniumbase, Carbinol und Aldehyd) zeigen, hat Vf. schon in seiner zitierten Schrift dieselbe Erklärung für die B. der *Chinolinalkyloxyde*



gegeben, wie KAUFMANN und STRÜBIN. Der Vorgang wird ganz klar, wenn man für die Pseudobase die Aldehydaminformel I. zugrunde legt und das intermediäre Auftreten von Carbonyladditionsprodd. II. annimmt, die natürlich sehr leicht unter Wasserabspaltung in die „Alkoholate“ (III.) übergehen können. Es ist dem Vf. nun gelungen, in der Pyridinreihe, und zwar ausgehend von der Pseudobase des Tribromchlorphenylpyridiniumbromids derartige additionelle Verbb. (II.) als relativ beständige Substanzen zu isolieren. Nach den Ausführungen des Vf. wird man auch für das aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehende sogenannte „rote Alkaliprod.“ ZINCKES die Aldehydformel annehmen müssen.



Experimenteller Teil. *Pyridin*farbstoff  $C_{17}H_{15}N_2Cl_2Br, C_2H_5OH = [Cl^3C_6H_4 \cdot NH \cdot CH=CH-CH=CH-CH(OC_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl^3]HBr$ . Aus Pyridin mit Bromcyan und *m*-Chloranilin. Rote, blauschimmernde Nadeln aus A. F. 165°. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot. Liefert mit 2 Mol. Phenylhydrazin in Methylalkohol *3-Chlorphenylamino-(1-phenylhydrazido-5-piperyle)*,  $C_{17}H_{10}N_3Cl$ . Gelbe Nadelchen. F. 141°. Färbt sich am Licht dunkler. Beim Erwärmen mit Nitrobenzol liefert der Farbstoff *m-Chlorphenylpyridiniumbromid*,  $C_{11}H_9NClBr$ . Farblose Spieße aus A. + Ä. F. 87–89°. Enthält 1 Mol.  $H_2O$ . *m*-Chlorphenylpyridiniumsalze: Ferrichloriddoppelsalz,  $C_6H_5N(Cl)(C_6H_4Cl), FeCl_3$ . Schwefelgelbe Blätter. F. 127 bis 128°. — Ferribromiddoppelsalz. Rotbraune Nadeln. F. 120°. — Pikrat. Citronengelbe Nadelchen. F. 137–138°; ll. in h. A. — Bichromat. Orangefarbige Blättchen. Verpufft bei 198°. — Pt-Doppelsalz. Nadelchen aus Alkohol + HCl. F. 191°. — Au-Doppelsalz. Hellgelber, krystallinischer Nd. F. 182°. Bei der Spaltung mit Brom in Eg. liefert der Farbstoff *Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumperbromid* (IV.). Dünne, rechteckige Tafeln aus Eg. F. 171°. Daneben entsteht *2,4,6-Tribrom-3-chloracetanilid*,  $C_8H_5ONClBr_3$ . Nadelchen aus A. F. 225°. Bei der Spaltung mit Brom in Methylalkohol liefert der Farbstoff neben dem Perbromid *2,4,6-Tribrom-3-chlor-1-aminobenzol*. Farblose Krystalle aus Lg. F. 123–124°. Das Perbromid liefert mit Aceton *Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumbromid*,  $C_{11}H_9NClBr_4, 2H_2O$  (V.). Weißes Pulver. Grüngelbe, irisierende Blättchen aus W. F. über 275°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F. 170°. — Golddoppelsalz,  $C_6H_5NCl \cdot C_6H_4ClBr, AuCl_3$ . Gelber, kryst. Nd. F. 237°. — Ferrichloriddoppelsalz. Schwefelgelbe Blättchen, F. 154°. — Chloroplatinat. F. 233°. — *Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumpseudobase*. Tautomer nach VI. u. VII. Aus vorstehendem Bromid mit Ammoniumcarbonat. Schwachgelber Nd. Wird am Licht dunkler. F. ca. 78° unter Schwarzfärbung. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Beim Lösen in A. entsteht ein *Äthylalkoholat*,  $C_{13}H_{13}O_2NClBr_3$  (VIII.). Fast farblose Nadelchen. F. 122°. Färbt sich beim Erhitzen unter Abgabe des A. gelb. Liefert mit Anilin und HCl das ZINCKESCHE





Dianilid. — *Methylalkoholat*,  $C_{12}H_9ONClBr_3$  (analog VIII). Aus der Pseudobase oder aus dem Äthylalkoholat durch Erhitzen mit Methylalkohol. Fast farblose Nadelchen. F. 129°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 406—18. 18/4. [März.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

## Physiologische Chemie.

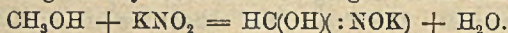
P. P. Philipps, *Gummi von Bombax Malabaricum*. *Bombax malabaricum* (mit dem einheimischen Namen *Semul*) gehört zu den Malvaceen. Das Gummi fließt nur beim Einschneiden in die Rinde der verwelkten Teile oder bei Insektenstichen aus. Das Gummi bildet zunächst eine weiße, undurchsichtige, klebrige Masse, die sich bald rötet und beim Eintrocknen eine harte, brüchige, mahagonifarbige hohle Träne bildet. Die frischen Ausscheidungen enthalten ca. 84% Feuchtigkeit. Die Monate März bis Juni sind zum Einsammeln des Harzes am besten geeignet. In Indien wird das Gummi unter dem Namen *Mocherus* gehandelt, es besitzt zusammenziehende Wirkungen und hat einen an Tee erinnernden Geruch. Beim Verbrennen hinterläßt es etwa 8—9% Rückstand, der aus Sand,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  und kleinen Mengen Ton und Eisenoxyd besteht. Mit der filtrierten Lsg. von 20 g Gummi in  $1\frac{1}{4}$  l W., die 4 Stdn. gekocht ist, ist eine Reihe von Rkk. angestellt: Eisenchlorid gibt eine Grünfärbung, die bei Zusatz von sehr verdünntem  $NH_3$  in Purpur umschlägt, beim Zusatz von wenig HCl verschwindet die Grünfärbung unter B. einer Braunfärbung mit grünlicher Fluorescenz, durch Hinzufügen von Soda erhält man einen blauschwarzen Nd. Eisenacetat gibt einen bläulich-schwarzen Nd., der beim Behandeln mit wenig  $NH_3$  purpurfarben fluoresciert. Mit Brechweinstein erhält man einen im Überschuß ll. Nd. von rötlichgelber Farbe. Mit Bromwasser erhält man einen reichlichen gelben, nachdunkelnden Nd. Kupfersulfat gibt einen braunen Nd., beim Kochen erhält man etwas Cuproxyd. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenstab gibt erst bei längerem Stehen eine Rotfärbung. Eine salpetersaure Lsg. von Ammoniummolybdat gibt einen hellbraunen, gleich dunkler werdenden Nd. Mit Natriumacetat erhält man einen im Überschuß l. hellbraunen Nd. Alkali gibt einen braunen Nd., der sich in der Wärme zu einer tiefroten Fl. löst. Das Gummiextrakt, sowie die alkalische Lsg. gären an der Luft. HCl u.  $H_2SO_4$  geben einen in der Wärme l. rötlichen Nd. Konz.  $H_2SO_4$  gibt eine carmoisinrote Färbung, bei Zusatz von Pinksalz scheidet sich unter Entfärbung ders Lsg. ein flockiger Nd. ab. Die Brom-, sowie die Eisenchloridreaktion läßt die Ggw. von *Catechugerbsäure* erkennen. Durch Dest. wurde das *Catechu* erhalten und durch Grünfärbung mit Eisenchlorid nachgewiesen. Ein bei der Dest. vor die Mündung des Kolbens gehaltener, mit HCl befeuchteter Fichtenstab wird violett gefärbt. Beim Kochen des Gummis mit verd. HCl erhält man neben einem carmoisinfarbenen unl. Rückstand eine rote Lsg. Den Rückstand nennt Vf. *Semulrot*, es ist in A. wl. und besitzt nicht die den *Phlobaphenen* gewöhnliche eigentümliche Löslichkeit. Das Filtrat setzt nach längerem Stehen noch ein wenig eines amorphen Pulvers ab. Nach Entfernung der Gerbsäuren reduziert die verbleibende Lsg. FEHLINGSche Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 469—71. 29/4.) STEINHORST.

C. E. Gillette, *Die Früchte von Viburnum lentago*. *Viburnum lentago* wächst zwischen den Alleghanies im Westen, Kansas im Osten, Georgia im Süden und Quebec und Manitoba im Norden. Die in großer Menge auf den Sträuchern wachsenden Früchte werden Anfang Oktober geerntet. Die zu dieser Unters. benutzten Früchte wurden Anfang Oktober 1909 zwischen Mount Vernon und Lisbon in Iowa geerntet. Die Frucht hat süßen Geschmack und dient als Ersatz



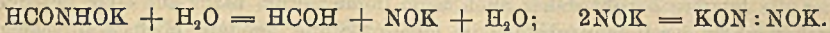
für Rosinen, das durchschnittliche Gewicht einer Frucht beträgt 0,3233 g, beim Trocknen verlieren sie die Hälfte des Gewichts. Die Früchte sind schwarz mit blauem Hauch. Die Zucker. Bei der Extraktion mit A. erhält man eine süß schmeckende und riechende Lsg. von neutraler Rk. Gummi und harzartige Bestandteile sind nicht nachgewiesen. Nach 14tägiger Alkoholextraktion wird mit W. behandelt; nach 10 Tagen ist der gesamte Zucker in Lsg. gegangen. Die Zuckerbest. nach FEHLING ergab im alkoh. Extrakt 56, bzw. 57% Zucker und im wss. Auszug  $2\frac{1}{2}$ , bzw. 2,0%. Es verbleiben 40% Rückstand. Eine Krystallisation des Zuckergemisches trat nicht ein. Die Unters. der Zucker ergab die Anwesenheit von Fructose, Dextrose und wenig Lävulose. Dextrin konnte nicht genügend nachgewiesen werden. — Öl. Durch mehrfache Extraktion mit Ä. wurden aus dem in A. unl. Rückstände von 200 g Früchten 8,5020 g Öl = 4,25% erhalten. Zur Reinigung wird das Öl mit Knochenkohle behandelt. Das Öl ist hellbernsteinfarben und enthält wenige Tropfen eines dunkelroten, schweren Öles, die entfernt werden, aber nicht näher untersucht sind. Chlorophyll ist nicht nachgewiesen. Das Öl hat die Konsistenz von Walratöl, wallnußölarartigen Geruch und süßen, durchdringenden Geschmack. D.<sup>15</sup> 0,8654 (1 Tag nach der Extraktion), D.<sup>16</sup> 0,8800 (10 Tage nachher), D.<sup>18</sup> 0,8971 (nach 25 Tagen), D.<sup>15</sup> 0,9039 (nach 20 Tagen). VZ. nach KOESTORFER 218, nahe dem Cocosnußöl. 0,2547 g Unverseifbares aus 1 g erhalten, welches ranzigen Geruch zeigt und einige wenige Krystalle ansetzt. 0,62 g S. ist erhalten von schmalzartigem Geruch, die in eine gelbe S. vom F. —12 bis —14° und eine weiße vom F. 0° getrennt ist. Ersteres scheint oxydierte unreine Oleinsäure zu sein. In sehr geringer Menge ist eine ll. S. vom F. 25—30° erhalten. — Asche. 2,35% Rückstand sind bei der Verbrennung der Früchte erhalten, die Zus. wurde folgendermaßen gefunden: Unl. Rückstand 0,08%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,77%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,74%; CaO 2,58%; MgO 1,65%; SO<sub>3</sub> 4,50%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24,46%; MnO 0,013%; CrO 0,026%; Na<sub>2</sub>O 17,77% und K<sub>2</sub>O 23,25%. Eine Verbrennung der mit A. und Ä. extrahierten Früchte ergab 1,35% Rückstand, der u. a. 1,85% unl. Rückstand, 21,11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27,78% CaO und 22,22% MgO enthielt. Alkaliphosphate und -carbonate sind hauptsächlich vorhanden. — Proteine. Nach der Methode von KJELDAHL sind 0,14% N gefunden. Der wss. Auszug der gequetschten Früchte erinnert in Farbe und Geschmack an gedämpfte getrocknete Pflaumen. Eiweißstoffe sind in geringer Menge nachgewiesen, die Ggw. von S in denselben konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die in sehr geringer Menge vorhandenen SS. enthielten Äpfelsäure und eine Spur Gerbsäuren. (Chem. News 103. 205—6. 5/5. [1/4.] Mount Vernon, Iowa. CORNELL College.) STEINHORST.

Oskar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation*. (I. Lichtchemische Mitteilung.) Die Arbeiten des Vf. basieren auf dem Grundgedanken, es müsse die Nitrosylgruppe: NOH, bzw.  $\text{>N}\overset{\text{O}}{\llcorner}\text{H}$ , in physiologisch-chemischer Hinsicht eine ähnlich wichtige Rolle spielen wie die ihr verwandte Aldehydgruppe ·COH, denn beide Reste sind überaus reaktionsfähig. Die Verss. zeigen, daß die *Nitrosylgruppe* einfach durch Lichtenergie aus Nitraten und Nitriten entstehen kann. Eine  $\frac{1}{2}$ -n. *Kaliumnitrat*lsg. spaltet im zerstreuten Tageslicht langsam O ab u. geht in Nitrit über. Belichtet man eine mit überschüssigem Methylalkohol versetzte wss. Lsg. von *Kaliumnitrit* im zerstreuten Tageslicht, so findet schon nach kurzer Zeit aus dem KNO<sub>2</sub>-Molekül eine Abspaltung von O statt; dieser oxydiert den Methylalkohol zu Formaldehyd, der nun im status nascendi mit vorhandenem Nitrosylkalium  $\text{>NOK}$  *Formhydroxamsäure* bildet, was durch die typische Hydroxamsäureeisenfärbung und Isolierung der Hydroxamsäure verfolgt werden kann:





In diesen belichteten Lsgg. scheint nach der alkal. Rk. auf Lackmus und Phenolphthalein, nach der Rk. mit  $\text{AgNO}_3$ , mit Goldchlorid u. FEHLINGScher Lsg. eine „alkal. Spaltung“ stattzufinden:



Sowohl Nitrit als auch Formhydroxamsäure verschwinden durch längere Belichtung, wahrscheinlich geht die Reduktion über Aldoxime weiter bis zu  $\text{NH}_3$  und Aminen. — Äthylalkohol verhält sich analog dem Methylalkohol. Gleichartige Dunkelverss. in der Kälte verliefen resultatlos.

*Nitrite* und *Nitrate* werden auch direkt von *Aldehyden* (also nicht im status nascendi) im Licht kräftig reduziert; die Reduktion führt über die Hydroxamsäuren weiter bis zu  $\text{NH}_3$  und Aminen; der aus dem Nitrit entbundene O oxydiert im Licht den überschüssigen Aldehyd zur entsprechenden S. Wahrscheinlich tritt hier eine saure Spaltung ein:  $\text{HCO}\cdot\text{NHOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2\text{H} + \text{NH}_2\text{OH}$ . Kohlenhydrate reduzieren Nitrate u. Nitrite im Licht ebenfalls kräftig; dabei findet Abbau der Zucker statt, bei Lävulose z. B. unter CO-Entw. — Eine verd. wss. *Kaliumnitratlösung* wird für sich allein durch tagelange Bestrahlung mit Quecksilberdampflicht wieder unter intermediärer B. von *Hyponitrit* bis zu *Ammoniak* reduziert. — Auch Phenole und Naphthole beschleunigen die Reduktion von Nitraten und Nitriten im Licht und bilden dabei intensiv gefärbte Verbb. — Von *Aldoximen* wird Formaldoxim im Licht rasch zu aminartig riechenden flüchtigen Verbb. und zu  $\text{NH}_3$  reduziert, Acetaldoxim wird im Hg-Licht gelb gefärbt und riecht nach Acetamid.

Der Vf. neigt der Anschauung zu, daß die *Nitrat- und Nitritassimilation* in belichteten grünen Pflanzenteilen ein lichtchemischer Prozeß ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1009—13. 6/5. [31/3.] Chem. Univ. Lab. Zürich.) BLOCH.

Josef Urban, *Die Erbllichkeit des Stickstoffgehaltes bei der Zuckerrübe*. Durch Züchtungsverss. u. Best. des N-Gehaltes der Rüben sowie des Reinheitsquotienten der daraus hergestellten Preßsäfte hat Vf. festgestellt, daß der N-Gehalt ebenso wie der Zuckergehalt eine vererbliche Eigenschaft ist, daß jedoch nicht immer eine konstante Beziehung zum Zuckergehalt besteht. Bei der rationellen Auswahl der Rüben zur Weiterzüchtung ist daher nicht nur der Zuckergehalt der Stämme, sondern auch deren Stickstoffgehalt zu berücksichtigen, da durch Auswahl zuckerreicher Rüben nicht immer solche von hohem Reinheitsgrad ausgewählt werden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 443—50. Mai.) PINNER.

Paul Koenig, *Die Reiz- und Giftwirkungen der Chromverbindungen auf die Pflanzen*. Zusammenfassende Übersicht über die schon (vgl. S. 498) veröffentlichten Unterss. des Vfs. mit vermehrten Literaturangaben. (Chem.-Ztg. 35. 442—43. 25/4. 462—63. 29/4. Bonn. Chem. Inst. der Landw. Akademie.) KEMPE.

R. Doerr und J. Moldovan, *Die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf das Eiweißantigen und seinen Antikörper*. Durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte erfolgt eine Denaturierung der spezifischen Eiweißkörper nativer Sera, welche ebenso wie bei der Erhitzung auf dem Entstehen einer Trübung, d. h. B. der koagulierten, irreversiblen Modifikation beruht. Bei n. Seris findet diese Veränderung ihren Ausdruck im Verschwinden der spezifischen Präcipitabilität und der Fähigkeit, beim anaphylaktischen Meerschweinchen Symptome auszulösen. Bei Eiweißantiseris bewirkt ultraviolettes Licht die Zerstörung des präcipitierenden u. passiv anaphylaktisierenden Vermögens. Die Abschwächung der antigenen Eigenschaften der Normalsera und der Immunfunktionen der Immunsera erfolgt für Präcipitation und anaphylaktische Rk. völlig gleichmäßig, wenn man außer den absol.



Werten die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht zieht. Bestrahlung von Antigen und Antikörper in gewissen Abstufungen gestattet eine künstliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Erzeugung der sogen. unteren Hemmungszone; die letztere beruht daher auch beim Immuserum nicht auf einer besonderen Beschaffenheit der Immunsbstanz im engeren Sinne, sondern höchstwahrscheinlich auf dem Zustande des Eiweißes, an welchem die Antikörper haften. (Wien. klin. Wchschr. 24. 555—59. 20/4. Wien. Bakter. Lab. d. K. K. Militärsanitätskomitees u. d. Heilstätte f. Lupuskranke.) PROSKAUER.

**B. Galli-Valerio**, *Einige Untersuchungen mit Antiseris für Blut- und Eiereiweiß*. Die Anwendung der Präcipitinreaktion nach der Methode von CARNWATH erlaubt, die Beziehungen zwischen Blut und Eiweiß der Vögel und Reptilien festzustellen u. die früheren Beobachtungen von UHLENHUTH, NUTTALL u. GRAHAM-SMITH zu bestätigen. Das Verf. ist für zoologische Unterss. sehr empfehlenswert wegen der kleinen Mengen von Eiweiß, die es erfordert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Teil. 9. 313—20. 26/4. [2/3.] Lausanne. Inst. f. Hyg. u. Parasitologie d. Univ.) PROSKAUER.

**Y. Fukuhara**, *Ist die Meiostagminreaktion zum anaphylaktischen Studium verwendbar?* Zwischen der Präcipitin- u. Stagminreaktion (vgl. ASCOLI, Münch. med. Wchschr. 57. 62; C. 1910. I. 1938) besteht kein Zusammenhang; zum Studium der Anaphylaxie ist die Meiostagminreaktion nicht anwendbar. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Teil. 9. 283—86. 26/4. [12/2.] Osaka. Pathol.-bakteriol. Inst. d. med. Akad.) PROSKAUER.

**E. Friedberger**, *Über Anaphylaxie. XII.—XIV. Mitteilung. Beiträge zur Frage der Bildung des Anaphylaxins aus Mikroorganismen. Einleitung*. Es gelingt, aus den verschiedensten Bakterienarten ein akut tötendes Anaphylatoxin abzuspalten. Die optimalen Bedingungen sind für verschiedene Bakterienarten und Sera verschieden und liegen meist in sehr engen Grenzen, die durch exakte quantitative Verss. festzulegen sind. Wenn man die Grenzen ermittelt hat, so kann man, wie bei der aktiven Anaphylaxie, bis zu 100% positive Resultate erhalten, ebensogut wie jenseits dieser Grenzen in allen Fällen negative Resultate erzielt werden.

**E. Friedberger, E. Goldschmid u. Z. Szymanowski**, *Über die Bildung akut wirkenden Anaphylaxins aus verschiedenen Mikroorganismenarten*. Benutzt wurden *Vibrio Metschnikoff*, Typhus-, Prodigiosus-, Tuberkelbacillen, *Staphylococcus pyogenes* und *Aspergillus fumigatus*. Die Abspaltung des akut wirkenden Giftes gelingt unter Verwendung lebender und abgetöteter Bakterien mit u. ohne Beladung mit Immuserum durch n. Meerschweinchen Serum. Bei einer allzustarken Beladung mit Immunamboceptor wurde eine geringere Giftigkeit der Abgüsse beobachtet. Durch vergleichende Unterss. mit 2 verschiedenen Bakterienarten wird gezeigt, daß die Anaphylatoxinbildung bei verschiedenen Bakterienarten verschieden intensiv erfolgt; sie gelingt auch und anscheinend etwas besser aus bei 100° abgetöteten Bakterien. Die Intensität der Giftbildung ist abhängig von den Mengenverhältnissen zwischen Antigen und Antikörper derart, daß ein Überschuß jeder dieser beiden Komponenten den Nachweis des Anaphylatoxins erschweren kann. Letzteres kann sich schon in wenigen Minuten bilden, verschwindet jedoch wieder bei zu langer Einw. des Serums.

**E. Friedberger und A. Schütze** stellten Unterss. über das akut wirkende Anaphylatoxin aus Tuberkelbacillen an. Die Abspaltung des Anaphylatoxins gelingt auch bei Verwendung von gekochten Tuberkelbacillen.



**E. Friedberger und E. Nathan**, *Über Anaphylatoxinbildung im Organismus der Meerschweinchen*. Das Gift entsteht ebensogut im Tierkörper wie im Reagensglas; die Giftbildungsbedingungen sind dieselben. Aus gekochten Bakterien bildet sich das Gift früher als aus rohen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 9. 369—450. 26/4. [7/3.] Berlin. Pharmakolog. Inst. der Univ.)  
PROSKAUER.

**H. Raubitschek**, *Studien über Hämagglutination*. Die weitgehenden Differenzen im Verhalten der einzelnen Erythrocytenarten zu den verschiedenen Hämagglutininen pflanzlicher Herkunft (Abrin, Ricin, Daturaextrakt) machen sich auch dann geltend, wenn man zwei different wirksame Agglutinine für eine Blutart durch eine entsprechende Verdünnung auf denselben Titer einstellt. Bei dieser Versuchsanordnung gelingt es, die Menge des von einer Erythrocytenart verankerten Agglutinins zu bestimmen und festzustellen, daß unter sonst gleichen Bedingungen die empfindlichere Blutart mehr Agglutinin zu verankern imstande ist, als die weniger empfindliche. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 9. 297—307. 26/4. [20/2.] Czernowitz. Pathol.-bakter. Inst. d. Landeskrankenanst.) PROSKAUER.

**Oct. Gengou**, *Untersuchungen über die Konstitution der Alexine und ihre Absorption durch spezifische Niederschläge*. Das „Mittelstück“ wird, wie längst bekannt, durch spezifische Ndd. absorbiert; wenn dies geschehen ist, wird das Endstück auch absorbiert. Die Endstückbindung findet jedoch nicht so leicht statt wie die Mittelstückbindung. Ebenso findet die Mittelstückbindung durch die sensibilisierten Blutkörperchen leichter statt, als die Endstückbindung durch die persensibilisierten Blutkörperchen. Wenn man Blutkörperchen in passender Menge anwendet, ist es möglich, das ganze Mittelstück des Serums zu absorbieren, indem ein Teil des Endstückes in der Fl. frei bleibt. Daraus läßt sich schließen, daß die frischen Sera ihr hämolytisches und bakteriolytisches Vermögen zwei hintereinander wirkenden Faktoren — Mittelstück u. Endstück — verdanken, welche im nativen Serum nicht zu einer einzigen Substanz zusammengebunden sind. Wenn kein Mittelstück vorhanden ist, wird das Endstück durch die spezifischen Ndd. ebensowenig wie durch die sensibilisierten Blutkörperchen gebunden; im Gegenteil, es wird unter solchen Bedingungen durch die nicht spezifischen Ndd. absorbiert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 9. 344—58. 26/4. [3/3.] Brüssel. Inst. PASTEUR.)  
PROSKAUER.

**O. Hagemann** (mit Paul Henseler), *Romaukankalk im tierischen Stoffwechsel*. Die an einem wachsenden Hammel ausgeführten Unterss. zeigen, daß der Romaukankalk in hohem Grade assimilierbar ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 140. 158—64. 5/5. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Tierphysiol. d. landw. Akad.) RONA.

**Erich Harnack u. H. Hildebrandt**, *Über die Wirkungen der Chloromorphide*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 343; C. 1909. II. 2186; Pharmaz. Ztg. 55. 6; C. 1910. I. 950.) Angeregt durch die ersten Mitteilungen der Vf. stellte die wissenschaftl. Abt. der Firma CH. BOEHRINGER SOHN fest, das jene Base, durch die Handelsprodd. von Apomorphin. hydrochloric. verunreinigt sind, u. die früher für Trimorphin gehalten wurde, anscheinend mit dem  $\beta$ -Chloromorphid (vgl. ACH, STEINBOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4281; C. 1907. II. 1851) identisch ist. Die Chloromorphide sind nur schwer völlig apomorphinfrei zu gewinnen; das Salicylat der  $\alpha$ -Base ist nicht ganz so wl., als das der  $\beta$ -Base. — Vf. haben im Hinblick auf die arzneiliche Anwendung des Apomorphins in vorliegender Arbeit die Wrkgg. der Chloromorphide untersucht und fassen ihre Resultate in folgenden Sätzen zusammen: Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Handelspräparate des Apo-



morphins völlig rein, vor allem frei von Chloromorphid seien; eine in dieser Hinsicht beweiskräftige Prüfungsmethode muß in die Pharmakopöe aufgenommen werden. Bei Tieren, Warm- wie Kaltblütern, besitzt das Chloromorphid wesentlich verstärkte Morphinwirkungen nach den verschiedensten Richtungen hin, und zwar wirkt die  $\alpha$ -Base noch heftiger als die  $\beta$ -Base. Ganz besonders gesteigert ist die typische Wrkg. auf die Atmung, aber auch die Aufhebung der Empfindungen. Trotzdem liegen die letalen Dosen erheblich über den energisch wirksamen, und die Tiere erholen sich selbst nach gefahrdrohenden Erscheinungen auffallend rasch. Bei Fröschen gleicht die aus Lähmung u. Reflextetanus kombinierte Wrkg. genau der Morphinwirkung, ist aber erheblich stärker. Nach allen diesen Richtungen verhält sich das Chloromorphid den Acetylderivaten des Morphins sehr ähnlich. Das Chloromorphid wirkt nicht emetisch, sondern muß vielmehr gegenüber der bezüglichen Wrkg. des Apomorphins (bei Hunden) in gewissem Grade als Antagonist bezeichnet werden, ähnlich in betreff der allgemein aufregenden Wrkg. des Apomorphins bei Kaninchen. Bei Menschen hat sich bisher eine im Vergleich mit dem Morphin verstärkte Wrkg. des Chloromorphids nicht feststellen lassen. Das schließt aber nicht aus, daß Gemenge von Apomorphin + Chloromorphid bei Menschen sehr bedenklich wirken können, und einige bisher bekannt gewordene Fälle von arzneilicher Apomorphinvergiftung dürften darin wohl ihre Erklärung finden.

Bei Fortsetzung der klinischen Verss. mit dem reinen Chloromorphid stellte es sich heraus, daß die  $\alpha$ -Base auch beim Menschen an Stärke der Wrkg. die  $\beta$ -Base übertrifft, aber doch in betreff der allgemein-sedativen u. speziell-schmerzstillenden Wrkg. hinter dem Morphin entschieden zurücksteht und als ein passender Ersatz desselben nicht bezeichnet werden kann. Es wurden Dosen bis zu 10 mg angewendet, die noch zu überschreiten als zu gefährlich erschien, besonders nachdem in einem Fall schon bei Anwendung von 5 mg in hohem Grade lebensbedrohende Erscheinungen eintraten; Vf. raten daher davon ab, weitere therapeutische Verss. mit Chloromorphid, auch nicht wegen seiner etwaigen antemetischen Wrkg., anzustellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 38—53. 10/4. 1911. [Dez. 1910.] Halle. Pharmakol. Inst.)

BUSCH.

**Herm. Hildebrandt, Über Thebain, Morphothebain, Thebenin und einige seiner Derivate.** Mit Rücksicht auf das hinsichtlich der Wrkg. beim Kaltblüter mit den Chloromorphiden (vgl. die vorübergehende Abhandlung) übereinstimmende (strychnin-ähnliche) Verhalten des Thebains hat Vf. untersucht, ob nicht die den Chloromorphiden eigene antemetische Wrkg. eventuell in kleinen Dosen auch beim *Thebain* zum Ausdruck kommt. Aus den Verss. folgt, daß trotz der beim Warmblüter wesentlich verschiedenen Wirkung von Thebain und Morphin doch hinsichtlich der betäubenden und der antemetischen Wrkg. auch in quantitativer Hinsicht eine Übereinstimmung zu erkennen ist; in bezug auf antemetische Wrkg. ist das Thebain weit mehr dem des Morphins als dem der Chloromorphide an die Seite zu stellen. — Die Wrkg. des *Morphothebains* (das Hydrochlorid ist beim Erwärmen 0,2:10 in W. mit grünlichem Schimmer l.; wird daraus durch konz. HCl ausgeschieden) ist um ein Vielfaches schwächer als die des Apomorphins. — Die Wrkg. des *Thebenins* besteht in einer Herabsetzung der Erregbarkeit, die nach Injektion von 6—8 mg beim Frosche erfolgt; ebenso, nur etwas stärker, wirkt das *Methebenin*; ganz unwirksam ist *Thebenol*; auch beim Kaninchen rufen Thebenindosen von 0,2 g pro kg ein länger anhaltendes Stadium verminderter Erregbarkeit hervor; selbst 0,2 g *Methebenin* hatten am Hunde keine antemetische Wrkg.; durch die Ringsprengung ist demnach die eigenartige Wrkg. des Thebains nach allen Richtungen verloren gegangen. Das *Dioxyphenyläthanolamin*  $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (das *Arterenol* der Höchster Farbwerke) ist in seiner Allgemeinwirkung am Kaninchen der des



Thebenins durchaus ähnlich. Noch weniger wirksam ist das *Hordein*  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . — Die von PSCHORR (LIEBIGS Ann. 373. 51; C. 1910. I. 2112) durch Anlagerung von  $\text{CH}_3\text{Br}$  an Thebenin und Methebenin dargestellten Ammoniumbasen zeigten bereits in erheblich kleineren Dosen beim Frosche Lähmung als die Ausgangsprodd.; von der Körperoberfläche des Frosches werden sie gar nicht resorbiert, im Gegensatz zum Verhalten der übrigen behandelten Substanzen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 54—58. 10/4. Halle. Pharmakol. Inst.)

BUSCH.

**Herm. Hildebrandt**, *Pharmakologische und chemotherapeutische Studien in der Toluidinreihe*. Zur Erweiterung der früher (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 470; C. 1909. II. 1094) an Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin gemachten Beobachtungen studierte Vf. an *p*-Bromdimethyl-o-toluidin, Dibrommonomethyl-o-toluidin, Dibromdimethyl-o-toluidin den Einfluß der Bromsubstitution auf die Art u. die Intensität der pharmakologischen Wrkg. Nach den in vivo und in vitro ausgeführten Verss. nimmt die hämolytische Kraft mit der Einführung von Br ab, und zwar beim Dibromderivat stärker als beim Monobromderivat. Der gleiche Unterschied zeigte sich auch hinsichtlich der lähmenden Wrkg. am Frosche. — Kaninchen, welche längere Zeit Dosen von 1 g Dibrommono- (bezw. di-)methyl-o-toluidin ohne Schädigung erhalten hatten, vermochten dieselben Dosen des früher stark toxischen Dimethyl-o-toluidins zu ertragen, ohne daß Blut im Harn auftrat. Diese Resistenz bestand jedoch nicht für das *p*-Derivat. Wie sich aus der Beeinflussung der Ölsäure- und Sapotoxinhämolyse ergab, ist die erworbene antihämolytische Kraft an das Serum des immunisierten Tieres gebunden. Sie besteht fort in vitro und ist durch subcutane Injektion auf normale Tiere übertragbar. Wahrscheinlich ist sie durch einen vermehrten Cholesteringehalt des Blutes bedingt. Hierfür spricht die Tatsache, daß es gelingt, die Giftwirkung des Dimethyl-o-toluidins durch gleichzeitige Eingabe von *Cholesterin* zu verhüten. *Phytosterin* besitzt diese entgiftende Wrkg. nicht. Hingegen besteht die infolge Cholesterinverfütterung erworbene antihämolytische Eigenschaft auch für die Ölsäure- und Sapotoxinhämolyse. Ferner vermag die mit der experimentell (durch Pulegon) erzeugten Verfettung innerer Organe verbundene Steigerung des Cholesteringehaltes die antihämolytische Kraft des Organismus zu steigern.

Die verfütterten Substanzen unterliegen im Organismus zum Teil einer *Entalkylierung*. Die entmethylierten Prodd. werden teils frei, teils an Glucuronsäure gepaart, ausgeschieden. Es ist möglich, daß der freie Anteil als Cholesterinadditionsverbindung im Organismus kreist. Diese Prozesse wurden bei allen untersuchten Warmblütern (Kaninchen, Hund, Meerschweinchen, Vogel) nachgewiesen, beim Frosch gelang dieser Nachweis nicht mit Sicherheit. Bei den einzelnen Substanzen illustriert sich das Verhalten folgendermaßen. Beim *Dimethyl-o-toluidin* gibt der Harn bei saurer, namentlich aber bei alkal. Destillation ein Öl, das die Eigenschaften einer primären Base besitzt. — *Dimethyl-m-amidophenyl* wird zum Teil als solches, mit dem Phenol-OH und Glucuronsäure gepaart, ausgeschieden, zum Teil als Amidophenol. Die gepaarte S. wurde mit basischem Pb-Acetat gefällt, das Amidophenol aus den sodaalkal. Filtraten dieser Lsg. extrahiert. — *Dibromdimethyl-o-toluidin* gibt in saurer Lsg. abdestillierbares Dibrom-o-toluidin, es ist im Harn zum Teil frei, zum Teil mit der Amidogruppe an Glucuronsäure gebunden. — Beim *p*-Bromdimethyl-o-toluidin entsteht Brom-o-toluidin, im sauren Harn mit Wasserdampf flüchtig. Für sich ist es in saurer Lsg. nicht destillierbar. Seine Flüchtigkeit verdankt es der Ggw. leicht flüchtiger Nebenprodd., vielleicht Dimethylamino(oxy)alkohol. — *Tribromanilin* besitzt ähnliche Ausscheidungsverhältnisse wie Dibrom-o-toluidin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 59—86. 10/4. Halle a. S. Pharmakol. Inst.)

GUGGENHEIM.



## Agrikulturchemie.

O. Lemmermann, A. Einecke und H. Fischer, *Untersuchungen über die Wirkung eines verschiedenen Verhältnisses von Kalk und Magnesia in einigen Böden auf höhere Pflanzen und Mikroorganismen*. A. Wirkung auf höhere Pflanzen. (Von O. Lemmermann und A. Einecke.) Vff. untersuchten an einem umfangreichen Versuchsmaterial die Richtigkeit der LOEWSCHEN Lehre, daß eine Maximernte nur bei einem bestimmten Werte des *Kalkfaktors*, des Verhältnisses  $\text{CaO}:\text{MgO}$  möglich ist. Die auf sechs verschiedenen Böden mit Hafer, Gerste, Weizen, Roggen, Senf, Buchweizen, Wicken und Inkarnatklees angestellten und sich über 3 Jahre erstreckenden Gefäßversuche ergaben, daß es für die Höhe der Ernte ohne erhebliche Bedeutung war, wenn das Verhältnis  $\text{CaO}:\text{MgO}$  innerhalb weiter Grenzen schwankte. Durch eine Regulierung dieses Verhältnisses auf bestimmte Normen gelang es nicht, die Ernteerträge zu steigern. Selbst auf Böden, die nur 0,08%  $\text{CaO}$  und 0,04%  $\text{MgO}$  resp. 0,067%  $\text{CaO}$  und 0,09%  $\text{MgO}$  enthielten, blieb eine Zufuhr von Kalk und Magnesia ohne Einfluß auf den Ertrag. Es zeigte sich ferner, daß es nötig ist, dieselben Pflanzen mehrere Jahre hintereinander zu beobachten, um falsche Schlußfolgerungen zu vermeiden. So kam im Jahre 1908 der Senf auf einem Boden in ungekalkten Töpfen überhaupt nicht zu norm. Entw., während er sich in Töpfen mit Kalkzufuhr gut entwickelte. Ganz anders verhielt er sich auf demselben Boden im folgenden Jahre, wo der Kalk nur eine geringe Ertragssteigerung hervorbrachte. Die günstige Wrkg. also, die der Kalk manchmal auf die Entw. des Senfes ausübt, hängt nicht allein von seinem Nährstoffbedürfnis ab, sondern es sprechen dabei auch andere Umstände mit.

Die Kalk-Magnesia-Düngung beeinflusste die Zus. der Pflanzen in der Weise, daß mit steigendem Mg-Gehalt und fallendem Ca-Gehalt der Düngung die Kalkmenge der Ernten ab-, die der Phosphorsäure und Magnesia zunahm. Ähnliche Beziehungen ließen sich für  $\text{K}_2\text{O}$  und N nicht nachweisen. Der Einfluß der Düngung auf die Zus. der Pflanzen zeigte sich deutlicher in der Zus. des Strohs als in der der Körner. Die Ausnutzung des Kalkes und der Magnesia durch die Pflanzen ist als gering zu bezeichnen. Der Prozentgehalt der Pflanzen an  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  zeigte deutlich, daß die Körner viel ärmer an Kalk sind als das Stroh, daß der Gehalt der Körner und des Strohs an  $\text{MgO}$  weniger verschieden ist, daß die Körner mehr Magnesia enthalten als Kalk, daß das Stroh reicher an Kalk ist als an Magnesia. Bei gleich hohen Ernteerträgen kann der Gehalt der Pflanzen an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  große Schwankungen aufweisen. — Bei Berechnung und Herstellung eines bestimmten Verhältnisses  $\text{CaO}:\text{MgO}$  muß die verschiedene Löslichkeit und Adsorption der betreffenden Ca- und Mg-Verbb. berücksichtigt werden. Verss. über die Löslichkeit des verwendeten Kalksteinmehls und Magnesits in dest. W. und in mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem W. ergaben, daß der Kalk schneller u. ausgiebiger als die Magnesia durch  $\text{CO}_2$ -haltiges W. gel. wurde. Für destilliertes W. waren die Unterschiede nicht so groß. Auch Verss., in denen der Boden mit  $\text{CO}_2$ -haltigem W. ausgelangt wurde, sprechen dafür, daß  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgO}$  den Pflanzen in einem ganz anderen Verhältnis in der Bodenflüssigkeit zu Gebote stehen, als wie es dem ursprünglich herrschenden Verhältnisse entspricht. — Der Antagonismus, der nicht nur zwischen Ca- und Mg-Salzen, sondern auch zwischen anderen Salzen besteht (vgl. OSTERHOUT, Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik 1908. 46.), berechtigt zu dem Schluß, daß es nicht auf ein einfaches Verhältnis  $\text{CaO}:\text{MgO}$  ankommt, sondern daß es die Aufgabe sein wird, ein optimales Verhältnis aller Nährstoffe zueinander festzustellen.



B. Die Wirkung von Magnesia und von Kalk-Magnesiämischungen auf die bakterielle Tätigkeit im Boden. (Von O. Lemmermann u. H. Fischer.) Im Anschluß an frühere Verss. über die Wrkg. des Kalkes auf die *Bakterientätigkeit im Ackerboden* (vgl. FISCHER, Landw. Vers.-Stat. 70. 335; C. 1909. II. 232) wurde nun in ähnlicher Weise die Wrkg. von Magnesia geprüft. Es zeigte sich, daß die durch Ätzkalk bewirkte anfängliche Verminderung der Keimzahl sich bei MgO nicht zeigt. Die Steigerung der Bakterienzahlen setzte hier bereits früher ein, erreichte aber nicht ganz die für Ätzkalk gefundenen Werte. Die Wrkg. von MgCO<sub>3</sub> war beträchtlich geringer als die des Oxyds. Verss., in denen den Bodenbakterien CaO und MgO in verschiedenem Verhältnis zu Gebote standen, ergaben keinen Hinweis, daß ein bestimmtes Kalk-Magnesiaverhältnis den Mikroorganismen des Bodens besonders zusage. — Für die Plattenkulturen, die zur Zählung der Bakterien verwendet wurden, benutzten Vff. einen neuen *Bodenextraktagar*, der weit höhere Zahlen als andere Nährböden gab. Es wurden damit ca. 2 Milliarden Keime in 1 g Ackerboden gefunden. (Landw. Jahrb. 40. 165—254. 7/4. 1911. [19/3. 1910.] Berlin. Agrikult.-chem. Versuchsstation. Institut für Versuchswesen u. Bakteriologie der Landw. Hochschule.) KEMPE.

O. Lemmermann, O. Foerster und A. Einecke, *Untersuchungen über das Kalkbedürfnis der Ackerböden auf Grund von Bodenuntersuchungen und Vegetationsversuchen*. Die Verss. der Vff. sollten einen weiteren Beitrag zur Kalkfrage liefern, namentlich mit besonderer Beziehung auf die Bedeutung des Kalkes als Nährstoff. Es wurden Topfverss. auf 10 verschiedenen Böden der Provinz Brandenburg mit Roggen, Gerste, Wicke, Senf, Möhren, Serradella und Erbsen angestellt. Um die sog. indirekten Wrkgg. einer Kalkdüngung zu erkennen, wurde der Kalk in verschiedener Form, als kohlenaurer Kalk, Ätzkalk und Gips zur Düngung benutzt. Im allgemeinen wurde eine günstige *Wrkg. der Kalkdüngung* nur auf kalkarmem Boden mit saurem Charakter beobachtet. Es dürfte sich hierbei zumeist um eine indirekte Wrkg. (Abstumpfung der SS. des Bodens) weniger um eine Nährstoffwrkg. handeln, da auf kalkarmen Böden mit schwach saurem oder neutralen Charakter keine deutliche Wrkg. der Kalkdüngung sich zeigte. Die verschiedenen Pflanzen verhielten sich gegen eine Kalkdüngung u. den Säuregehalt der Böden verschieden. Der durch Extraktion des Bodens mit 10%ig. HCl ermittelte Kalkgehalt erwies sich als kein sicherer Maßstab für das Verhalten eines Bodens gegen eine Kalkdüngung. — Über den Gehalt der Pflanzen an CaO, den Einfluß einer Kalkdüngung auf die Zus. der Pflanzen und die Entw. des Senfes cf. vorst. Ref. — Auf fast allen Böden zeigte sich, daß die Wicke im 2. Versuchsjahre, wo sie nach Wicken angebaut wurde, schlechter zur Entw. kam, während umgekehrt Senf nach Senf im 2. Jahre besser gedieh als im 1. Jahre. — Eine ungünstige Wrkg. von Gips auf Leguminosen wurde nicht beobachtet. — Die Ansutzung des Kalkes des Bodens betrug im Höchstfall etwa 4%, diejenige des Kalkes der Düngung etwa 5,6%.

Für die *Best. des Kalkgehaltes der Böden* nach verschiedenen Methoden ergab sich folgendes: Die durch Extraktion des Bodens mit HCl ermittelten Kalkmengen stimmten mit denen, die durch Extraktion mit NH<sub>4</sub>Cl gefunden waren, gut überein. Anhaltspunkte für eine Überlegenheit der NH<sub>4</sub>Cl-Methode ergaben sich nicht. — Die durch Titration mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ermittelten Kalkwerte lagen meist höher als die durch Ausziehen mit HCl oder NH<sub>4</sub>Cl erhaltenen Zahlen. Die Verss. lieferten keinen Beleg dafür, daß die Titrationmethode das Kalkbedürfnis eines Bodens in sicherer Weise zum Ausdruck bringen kann. — Die durch Extraktion mit CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser bestimmten Kalkmengen waren bei kalkarmen (unter 0,1% CaO) Böden nicht viel niedriger als die durch Lösen mit 10%ig. HCl erhaltenen. Die durch die Pflanzen aus verschiedenen Böden aufgenommenen Kalk-



mengen standen nicht in einem erkennbaren Zusammenhang mit dem in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. l. Kalk. — Die Ausnutzung des Kalkes durch die Pflanzen stand in keinem konstanten Verhältnisse zu der Menge des durch ein Lösungsmittel aus dem Boden ausgezogenen. Es scheint also nicht zulässig, aus der aus einem Boden aufgenommenen Menge von  $\text{CaO}$  (oder eines anderen Nährstoffs) ohne weiteres Rückschlüsse zu ziehen auf die geringere oder größere Menge der vorhandenen aufnehmbaren Kalkverb., da hierbei nicht berücksichtigt wird, in welchem Maße der Gesamtcharakter des Bodens die Höhe der Ernten und damit die Menge des aufgenommenen Kalkes (oder eines anderen Nährstoffes) beeinflusst.

Die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen ist ein selbstregulatorischer Akt, infolgedessen ist nicht zu erwarten, daß sich eine Pflanze hierin auf allen Böden gleich verhält, u. es ist demnach aus diesen u. anderen Gründen auch nicht zu erwarten, für die Aufnahme der Nährstoffe aus natürlichen Böden einen allgemein gültigen Ausdruck zu finden. Wenn es sich bewahrheiten sollte, was bis jetzt auf Grund der vorliegenden Verss. als wahrscheinlich anzunehmen ist, daß die aufgenommenen Nährstoffe aus der Pflanze wieder in den Boden zurückwandern, so werden sich die Beziehungen zwischen dem Gehalt der Pflanzen an Nährstoffen und den Ergebnissen der Bodenanalyse noch mehr verwischen müssen. — Die Ausnutzung des Kalkes durch Roggen und Wicken stand auf einigen Böden zwar in einem konstanten Verhältnis zueinander, auf anderen wich sie sehr voneinander ab. Es ist daher nicht möglich, die auf einem Boden festgestellten Verhältniszahlen zu verallgemeinern. — Die Best. des Kalkgehaltes der Böden nach den verschiedenen Nährstoffen hat keinen einigermaßen sicheren Anhaltspunkt für die Kalkbedürftigkeit derselben geliefert, wohl aber erwies sich die Feststellung der Acidität von großer Wichtigkeit. Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, daß es mehr saure Mineralböden gibt, als man gewöhnlich annimmt. Man wird also der Best. des Gehaltes des Bodens an Säure mehr Beachtung schenken müssen, als es bisher vielfach geschah.

Die Bestimmung von Kalk und Magnesia in den Böden geschah nach der schon früher (FOERSTER, Chem.-Ztg. 28. 36; C. 1904. I. 691) veröffentlichten, seitdem etwas vereinfachten Verf. Um die Zuverlässigkeit der verschiedenen Methoden für die Best. von Kalk und Magnesia in Ggw. der Sesquioxide zu prüfen, stellten Vff. Verss. mit Lsgg., welche bekannte Mengen  $\text{Ca}$  u.  $\text{Mg}$ , sowie Zusätze von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthielten, an. Es ergab sich: 1. Die Methode der Abscheidung der Sesquioxide durch Kochen mit  $\text{NH}_3$ , bis der Geruch nach  $\text{NH}_3$  zu verschwinden beginnt, aber noch bemerkbar bleibt, ist mit um so größeren Fehlern behaftet, je größer die Mengen der anwesenden Sesquioxide sind.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hält größere Mengen  $\text{CaO}$  zurück als eine molekulare Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  werden die Fehler noch erhöht. — 2. Dasselbe Verf. bei Fortsetzung des Kochens bis zur durch einige Tropfen Essigsäure noch zu verstärkenden entschieden sauren Rk. der Fl. ergibt keine Verluste an  $\text{CaO}$  u.  $\text{MgO}$ . — 3. Die Fällung der Sesquioxide als Phosphate in essigsaurer Lsg. ergibt um so größere Verluste an  $\text{CaO}$ , je mehr Eisen und Tonerde anwesend sind. Auch hier wird durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mehr  $\text{CaO}$  zurückgehalten als durch eine molekulare Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . — 4. Das Verf. von STUTZER (Mitteil. d. landw. Instituts der Univ. Breslau 1900. Heft 3. S. 29), der die Bodenlsg. mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert und dann bei gewöhnlicher Temp. mit Oxalsäure stark sauer macht, ergibt bei doppelter kalter Fällung für die Kalkbest. befriedigende Resultate, wenn man es so modifiziert, daß man der Bodenlsg. nach Fällung der Sesquioxide zunächst nur eine zur Fällung des vorhandenen Kalkes, nicht aber zu Übersättigung des zugesetzten  $\text{NH}_3$  und der ausgeschiedenen Sesquioxide ausreichende Menge Oxalsäure hinzufügt und dann erst nach sorgfältigem Umrühren nach einiger Zeit einen Überschuß an Oxalsäure hinzugibt. Dieses Verf.



ist aber für die Magnesiabest. nicht anwendbar. — 5. Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. (vgl. FOERSTER, l. c.) ergibt für Kalk und Magnesia befriedigende Resultate. (Landw. Jahrb. 40. 255—324. 7/4. 1911. [9/7. 1910.] Berlin. Agrikult.-chem. Versuchsstation. Inst. für Versuchswesen u. Bakteriologie an der Landw. Hochschule.)  
KEMPE.

## Analytische Chemie.

L. W. Winkler, *Nachtrag zur Abhandlung: Schätzung des gelösten Sauerstoffs.* (S. 1008.) Besonders vorteilhaft ist die Verwendung einer 2-fach normalen NaCl-Lsg., da sie annähernd (zwischen 10 u. 20° fast genau) halbsoviel Luftsauerstoff löst wie destilliertes W. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 831—32. 5/5. [20/3.] Budapest.)  
RÜHLE.

Paul Bernhardt, *Ein neuer Indicator zur Bestimmung des titrierbaren Alkalis im Blute.* Dieser Indicator besteht aus 2 Volumen einer wss. 1%ig. Alizarinsulfazidlg. u. 1 Volumen einer wss. 1%ig. Indigocarminlg. (GRÜBLER); das Gemisch besitzt bei neutraler u. saurer Rk. eine intensive, dunkelgrüne Färbung, die durch den geringsten Überschuß von Alkali in eine rotviolette Färbung umschlägt. Die Best. des Alkalis im Blute geschieht nach der Vorschrift von ENGEL, der mit  $\frac{1}{100}$ -n. Weinsäure titriert und ein besonderes Alkalimeter benutzt. (Wien. klin. Wchschr. 24. 606—7. 27/4. Moskau.)  
PROSKAUER.

H. Baubigny, *Bemerkungen über die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Brom in Gegenwart von Chloriden und Jodiden.* Im Anschluß an die Publikation von P. CLAUSMANN (S. 1246) weist Vf. darauf hin, daß es nach dem von ihm seinerzeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1160. 1236; C. 99. I. 1269; II. 141) mitgeteilten Verf. noch möglich sei, Milligramme Brom in Ggw. von größeren Chloridmengen gewichtsanalytisch zu bestimmen, während in der Tat die colorimetrische Methode Platz greifen müsse, wenn es sich um Mengen von  $\frac{1}{100}$  mg Brom handele. Wenn man die Dest. etwa gleichzeitig vorhandenen Jods verhindern und dieses Element nicht mitbestimmen will, so kann man dies nach dem Verf. von BAUBIGNY u. RIVALS (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 927; C. 1904. I. 212) erreichen. Für den Fall, daß man nachher die Methode von DECHAN zur Best. des Broms anwenden will, muß man zuvor den geringen nach der Oxydation des Jods verbliebenen Überschuß von Permanganat entfernen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 352—54. 20/4.)  
DÜSTERBEHN.

Dané, *Einfaches Verfahren zum Nachweis der Nitrite.* Das bereits früher (Chem.-Ztg. 34. 1057; C. 1910. II. 1405) zum Nachweis von Nitrit in W., anderen Reagenzien und Aschen empfohlene Indolreagens besteht aus einer Lsg. von 0,02 g synthetischem Indol in 150 cem 95%ig. A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 354 bis 355. 20/4.)  
DÜSTERBEHN.

André Kling, *Die Traubensäure als analytisches Reagens.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 567; C. 1910. II. 691.) I. Anwendung der Traubensäure in der qualitativen Analyse. Bariumracemat fällt, obgleich es wl. ist, nicht aus, wenn man k. 3—5%ig. Bariumacetatlgg. mit 10%ig. Traubensäurelgg. mischt; erst nach mehreren Stdn. erscheinen voluminöse Krystalle von Bariumracemat. Dagegen werden selbst stark verd. essigsäure Lsgg. von Ca- oder Sr-Acetat durch Traubensäure nach wenigen Augenblicken gefällt. Die Ggw. beträchtlicher Ba-Mengen erniedrigt die Empfindlichkeit der Rk. etwas, doch läßt  
120\*



sich immerhin noch  $\frac{1}{500000}$  Ca oder  $\frac{1}{20000}$  Sr in einem Ba-Salz auf diese Weise nachweisen. Da die Ca- u. Sr-Racemate stets etwas Ba mit niederreißen, welches durch Auflösen des Nd. in verd. HCl und Wiederausfällen dieser Lsg. durch Na-Acetat nicht zu entfernen ist, so kann durch die Traubensäure eine quantitative Trennung des Ca, bezw. Sr vom Ba nicht erreicht werden. — II. Anwendung der Traubensäure in der quantitativen Analyse. Es gelingt, das Ca in essigsaurer Lsg. durch eine 10%ig. Traubensäurelsg. selbst in Ggw. von Phosphorsäure, Magnesia, Citronensäure, Eisen- und Tonerdesalzen quantitativ zu fällen, wenn man die Vorsicht gebraucht, den Nd. bei Ggw. von Mg nochmals in verd. HCl zu lösen u. die Lsg. durch Na-Acetat in Ggw. von etwas freier Traubensäure wieder zu fällen. Bei Ggw. von Eisen- und Tonerdesalzen ist es notwendig, der ursprünglichen Lsg. die 10–15-fache Menge des vorhandenen Fe und Al an neutralem Natriumtartrat zuzusetzen, den Nd. in verd. HCl wieder zu lösen und die Lsg. durch Na-Acetat in Ggw. von etwas Traubensäure von neuem zu fällen. — Die quantitative Best. des Sr mit Hilfe von Traubensäure ist bei Abwesenheit von Fe u. Al gleichfalls ausführbar, wenn auch weniger scharf wie beim Ca, in Ggw. von Fe und Al aber selbst unter Zusatz von Alkalitartrat nicht möglich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 355–61. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**E. Rupp**, *Notiz zu den Quecksilberbestimmungen des neuen Deutschen Arzneibuches V.* Vf. empfiehlt, die Vorschrift des Arzneibuches: „und säuert nach 1 Minute mit 25 cem verd. Essigsäure an“, wie folgt zu ergänzen: „und säuert nach 1 Minute Schüttelns“ usw. Bei der Gehaltsbest. von Emplastrum u. Unguentum Hydragryri ist an Stelle von roher HNO<sub>3</sub> ein Gemisch von 15 cem HNO<sub>3</sub> purum u. 5 cem HNO<sub>3</sub> fumans anzuwenden. (Apoth.-Ztg. 26. 357. 6/5.) GRIMME.

**J. O. Sauli**, *Über den Nachweis von verschiedenartigem pflanzlichen Eiweiß durch Konglutination.* (Vgl. MIESNER und REWALD, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 323; STRENG, ibid. 415; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 523; C. 1909. I. 43. 44; 1910. I. 114.) Rinderserum bildet bei Ggw. von Komplement mit der aus der Verb. des Pflanzeneiweißstoffes und deren Immuneserum entstandenen Präcipitation eine Konglutinationsrk. auch dann, wenn diese Präcipitation so schwach ist, daß man sie nicht mit bloßem Auge unterscheiden kann. Mittels der Konglutinationsrk. können die Eiweißstoffe der verschiedenen Pflanzenarten und Abarten in vielen Fällen mit größerer Sicherheit, als mit der Präcipitation voneinander unterschieden werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 9. 359–68. 26/4. [23/2.] Helsingfors. Hyg. Lab.) PROSKAUER.

**Otto Schönrock**, *Brechungsvermögen von Zuckertlösungen.* Für Zuckerlsgg. von 0–65% bei Temp. von 10–35° läßt sich die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Temp. innerhalb der Beobachtungsfehler durch eine Form zweiten Grades  $n = \alpha + \beta t + \gamma t^2$  darstellen.  $\beta$  und  $\gamma$  sind lineare Funktionen des Prozentgehaltes, die Abhängigkeit der konstanten  $\alpha$  vom Prozentgehalt scheint dagegen nicht durch eine einfache Form darstellbar zu sein. Vf. hat die Brechungsexponenten neu bestimmt (Beschreibung der Apparatur vgl. im Original) und die Resultate mit einer technisch hinreichenden Genauigkeit in zwei Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 421–25. Mai. Berlin. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) PINNER.

**W. Rosenkranz**, *Zur Kenntnis der Fehlingschen Lösung.* Vf. bespricht die Literatur betreffs der in der FEHLINGSchen Lsg. vorhandenen Verbb. und des Einflusses der Zus. auf die Reduktion des Zuckers. Die Seignettesalzlsg. ist beim



Aufkochen u. längerem Aufbewahren titerbeständig. Daß die gemischte FEHLINGsche Lsg. sich nicht hält, liegt vielleicht an dem hohen Weinsäureüberschuß. — Verss., bei denen die Reduktion durch Invertzucker unter verschiedenen Drucken (also auch verschiedenen Kpp.) vorgenommen wurde, zeigten eine geringe, aber deutliche Abhängigkeit der Reduktion vom Druck. In Ggw. von Rohrzucker verstärkt sich die Reduktion sowohl bei erhöhtem wie bei niederem Druck. — Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen FEHLINGScher Lsg. (unter 1,3 Atm. Druck) auf  $107,5^\circ$  tritt keine Zers. ein, während sich bei  $109,6^\circ$  nach 5 Min.  $\text{Cu}_2\text{O}$  abscheidet. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 426—34. Mai. Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) PINNER.

Karl Urban, *Ein Beitrag zur Trockensubstanzbestimmung*. (Fortsetzung von S. 1083.) In Fortführung der Verss. über den Einfluß verschiedener Verteilungsmittel auf die Art der Trocknung ergab sich, daß bei Anwendung feineren Sandes die Trocknung rascher verlief, auch war die Inversion geringer. Bei Verwendung von feinstem Sandmehl und Methylalkohol genügten 2—3 Stdn. zum vollständigen Trocknen. — Bei  $70^\circ$  entschäumte Melassen bilden bei  $100^\circ$  neuen Schaum, der aber bald verschwindet. Melasse trocknet langsamer als reine Zuckerslg., Methylalkohol beschleunigt die Trocknung. Weitere Einzelheiten vgl. im Original. Vf. schließt aus seinen Verss., daß das bisherige Verf. zur Wasserbest. in Rohzuckern nicht zutreffende Resultate liefert. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 378—97. April. 450—63. Mai. Peček. Zuckerraffinerie.) PINNER.

Franz Michel, *Einwirkung von Metallen bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd auf die Blutreaktionen*. Da bei Blutuntersuchungen zuweilen Metallteilchen vorhanden sind, führen die angestellten Rkk. oft zu falschen Ergebnissen. Vf. schlägt folgendes Untersuchungsschema vor: 1. Gibt die Substanz mit Malachit-reagens bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Grünfärbung, so sind oxydierende Bestandteile vorhanden, wie dreiwertige Eisensalze, Halogene,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  u. a. Die genannten Substanzen liefern mit einer wss. Lsg. von 2,4-Diaminophenol eine Rotfärbung. 2. Gibt das Untersuchungsmaterial mit obigem Reagens allein, ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ , keine Färbung, jedoch bei Hinzugabe des letzteren eine mehr oder weniger intensivere, sich allmählich entwickelnde Grünfärbung, so können Metalle, in Form von Verbb., vorhanden sein, die leicht Sauerstoff abgeben (Fe und Cu), sowie organisch-katalytische Substanzen, wie Blut und Eiter. Werden nun einige ccm einer  $\frac{1}{10}$ ig. salzsauren Diaminophenollsg. zu der grüngefärbten Lsg. hinzugegeben, und tritt a) sofort Rotfärbung ein, so ist ein anorganisch-katalytischer Körper vorhanden, bleibt b) die Grünfärbung bestehen, so ist nur ein organisch-katalytischer Körper, wie Blut, vorhanden. (Chem.-Ztg. 35. 471. 2/5. Luxemburg.) STEINHORST.

M. Wagenaar, *Reaktion auf Fette in Bienenwachs, Paraffin, Cetaceum, Carnaubawachs und Wollfett*. Man kocht ca. 3 g der zu untersuchenden Substanz 5 Minuten lang mit 5 ccm alkoh. KOH, säuert an, filtriert, macht alkal., fügt 5 Tropfen  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. hinzu, kocht 1 Minute lang und filtriert. Ist das Filtrat kupferhaltig, also blau gefärbt, so ist Glycerin zugegen, und es wird dadurch die Ggw. von Fett in der untersuchten Substanz bewiesen. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 479—81. 6/5. Utrecht.) HENLE.

Carl Bergsten, *Die Zusammensetzung der Würze in bezug auf Kohlenhydrate und deren Bestimmung*. Besprechung der Bestimmungsmethoden für Maltose (FEHLINGsche Lsg.) und Pentosane (Phloroglucidmethode), ferner der Best. der Zuckerarten der Würze mittels Hefen. (Wchschr. f. Brauerei 28. 204—6. 6/5.) PINNER.



## Technische Chemie.

**O. Mohr**, *Chemie der Gärungsgewerbe*. Berichte über Fortschritte im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 773—82. 28/4. [16/3.]) BLOCH.

**H. Pellet**, *Über die unbestimmbaren Verluste bei der Zuckerraffinerie*. Überschüssiger Bleiessig wirkt auf die Polarisierung der in den Rüben vorhandenen aktiven Nichtzucker verschieden: *Glutamin* u. *Glutaminsäure*, werden linksdrehend, das in wss. Lsg. linksdrehende *Asparagin* rechtsdrehend, während *Asparaginsäure* ihre Rechtsdrehung verstärkt. In salzsaurer Lsg. drehen alle 4 Verbb. rechts. — Bei den bei der Unters. von Säften vorliegenden Verhältnissen werden sich diese Drehungen zum größten Teile aufheben, bei Anwesenheit eines großen Überschusses von Bleiessig ist die Polarisierung im allgemeinen vermindert (0,2—0,4% Zucker), was auf einen Überschuss der Glutaminverbb. hindeutet. — Die Lsgg. der Alkalisalze von *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* sind linksdrehend, durch Bleiessig wird bei den ersteren starke Rechtsdrehung, bei den anderen geringe Verstärkung der Linksdrehung bewirkt.

Bei Einw. von Alkali in der Wärme verschiebt sich die Drehung mehrerer der in Betracht kommenden Verbb. nach links. Drehung der Raffinose ändert sich in Ggw. von Alkali kaum, der Invertzucker wird in der alkal. Fl. zerstört u. hat daher keinen Einfluß mehr auf die Polarisierung des saturierten Saftes. Alle Verss. des Vfs. sprechen für die Best. der Polarisierung in salzsaurer Lsg., da hier die Unterschiede vor und nach Einw. des Alkalis in der Kälte und in der Wärme am geringsten sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 435—43. Mai.)

PINNER.

**K. Andrlík**, *Über ein Guaninpentosid aus Melasseabfalläugen*. Durch Kochen von Melasseschlempe oder Melasse mit  $\text{CuSO}_4$  u.  $\text{NaOH}$  u. Zers. des entstehenden Nd. mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhielt Vf. 0,04, bezw. 0,095% eines *Guaninpentosids* von der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , feine farblose Nadeln, wl. in k. W. 100 Tle. kochendes W. 1. 3 Tle. Die wss. Lsg. ist linksdrehend, die Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt  $\alpha_D = -13,95^\circ$  ( $c = 1$  g). Die Verb. ist unl. in 96%ig. A., Ä.,  $\text{Chlf.}$ ,  $\text{Bzl.}$ , wl. in k., zl. in h. Eg. In der Hitze reagiert die wss. Lsg. schwach sauer, sie gibt die bekannte Xanthinreaktion und mit  $\alpha$ -Naphthol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die bekannte Rk. auf Zucker. Die Verb. löst sich leicht in verd. SS. und spaltet sich beim Kochen dieser Lsg. in eine linksdrehende Pentose mit  $\alpha_D = 16,7^\circ$  und Guanin. Das Pentosid ist verschieden von Vernin und Viein. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 437—43. Mai. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.)

PINNER.

**A. Cheston Chapman**, *Die Brauindustrie*. Zusammenfassender Vortrag über obiges Thema. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 463—69. 29/4. [6/3.\*]) PINNER.

**A. Granger**, *Photographie*. Zusammenfassender Bericht. (Moniteur scient. [5] 1. I. 289—310. Mai.) BLOCH.

**G. Hübener**, *Die Entwicklung der Chemie und Technologie des Kautschuks in den Jahren 1905—1910*. Zusammenfassende Besprechung der in dem angegebenen Zeitabschnitt veröffentlichten Arbeiten. Die einzelnen Teile betreffen: Die Natur und die Aufarbeitung des Latex; die Ursachen der freiwilligen Veränderung von Rohkautschuk; das Trocknen von Rohkautschuk; das Verhalten des Rohkautschuks gegen Quellungsmittel; die Vorgänge bei der Vulkanisation; die Synthese des Kautschuks; das Regenerieren des Kautschuks. Im analytischen Teil werden behandelt:



Die Best. des Kautschukgehaltes im Rohkautschuk; die Analyse vulkanisierter Kautschukwaren; die Best. des Schwefels der Füllmittel. (Chem.-Ztg. **35**. 469—71. 2/5. 486—88. 6/5. 494—96. 10/5. 513—15. 13/5.)  
ALEXANDER.

**A. L. Dean** und **C. R. Downs**, *Destillation von Wassergasteer im Laboratorium*. Die bei der Darst. von carburiertem Wassergas nach LOWE an verschiedenen Stellen der Reinigungsanlage kondensierten Teere wurden getrennt untersucht. D.<sup>16</sup> betrug bei Separatorbeer 1,090, Kondensatorbeer 1,081, Teer aus dem Teerscheider von PELOUZE und ANDOUIN 1,068, Sharing scrubber-Teer 1,056. Zu den Destillationsverss. wurde ein elektrisch gebeizter Kolben mit Hempelaufsatz benutzt (Abbildung im Original); der Verlauf der Dest. bei den vier verschiedenen Teerarten wird durch ein Diagramm veranschaulicht. Die Teere enthalten vom Separator ab die niedrig sd. Anteile in progressiv steigender Menge. Die Fraktion 340—360° bleibt zum Unterschied von der entspr. Steinkohlenteerfraktion beim Erkalten zum größten Teil flüssig. — Im Gegensatz zum Steinkohlenteer enthält Wassergasteer nur wenig freien Kohlenstoff. Der Stickstoffgehalt ist sehr gering (gef. 0,08%). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 108—10. Februar. SHEFFIELD Chem. Lab. d. YALE-Univ.)  
HÖHN.

**C. R. Downs**, *Notiz über die Destillation von wasserhaltigen Teeren*. Um das Überschäumen durch zurückfließendes Kondenswasser zu verhüten, bringt Vf. im Kolbenbals zwei konzentrische Zylinder aus Kupferdrahtnetz an. Bei Beginn der Dest. wird dadurch verhindert, daß Teer mit dem W. übergerissen wird; ebenso wird dann durch Wärmeleitung die B. von Kondenswasser im Kolbenhals und am Thermometer verhindert. Die Drahtnetze werden durch dünne, mittels des Korks befestigte Drähte gehalten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 110—11. Februar. Chem. Lab. d. SHEFFIELD Scientific School.)  
HÖHN.

## Patente.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 234580** vom 8/2. 1910. [15/5. 1911].

**Heinrich Schröder**, Horrem b. Köln a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ameisensäure aus Formiaten und Schwefelsäure*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einer besonderen Reaktionsblase von entsprechend geringer Größe *Formiat* und Schwefelsäure in kleinen Mengen in selbsttätiger Aufeinanderfolge im äquivalenten Verhältnis und gleichzeitig zusammenführt, durch nach Erfordernis energische Kühlung der Reaktionsblase die störende Reaktionswärme sofort im Entstehen ableitet und erst die fertige, abgekühlte Rohmasse in die Hauptblase abläßt, von wo man gewünschtenfalls die *Ameisensäure* ununterbrochen abdestillieren kann. Bei dieser Arbeitsweise wird eine quantitative Ausbeute erzielt.

**Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 234726** vom 18/7. 1909. [18/5. 1911].

**Jacob Meyer**, Groß Lichterfelde West, *Verfahren zur Herstellung von symmetrischem Trinitrobenzol aus Halogenitrinitrobenzol* (Hal.: NO<sub>2</sub>: NO<sub>2</sub>: NO<sub>2</sub> = 1:2:4:6). Die Monohalogenitrinitrobenzole können mit Leichtigkeit in Trinitrobenzol übergeführt werden, wenn man sie in neutralen Lösungsmitteln mit Metall behandelt. Als solche Lösungsmittel kommen beispielsweise in Betracht Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Ä., Bzl. etc., als Metalle Kupfer, Zink, Messing, Eisen,



Aluminium, Magnesium etc. Günstig wirkt ein Wassergehalt der Lsg. und feine Verteilung der Metalle. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von Trinitrochlorbenzol.

Kl. 12o. Nr. 234741 vom 7/6. 1910. [30/5. 1911].

**Chemische Fabrik Gedeon Richter, Budapest, Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von Chloral mit einem Säureamid.** Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Bromisovalerylamid und Chloral entsteht Bromisovalerylamidchloral der Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ . Es bildet kleine, farblose und geruchlose Krystalle von schwach bitterem Geschmack, die bei 116—118° nicht ganz ohne Zers. schm. Es ist ll. in h. Bzl. und A., ebenfalls in Ä. und Chlf., unl. in Petroläther und in W. Die Verb. zeigt hypnotische Wrkg., ohne die schädlichen Eigenschaften des Chlorals zu besitzen.

Kl. 12o. Nr. 234794 vom 1/10. 1909. [20/5. 1911].

**Friedrich Müller, Dresden-A., Verfahren zur Gewinnung eines als Riechstoff verwendbaren Aldehyds aus Nadelholzteeer,** dadurch gekennzeichnet, daß man die zwischen 150 und 200° sd. Destillate des Nadelholzteeers in der zur Isolierung von Aldehyden aus Gemischen mit anderen Stoffen üblichen Weise behandelt. Der erhaltene Aldehyd ist eine hellgelbe, ölige, stark lichtbrechende Fl., die am Licht und an der Luft allmählich dunkler wird und einen eigentümlichen Geruch besitzt, der an Nonylaldehyd, Citral und Benzaldehyd erinnert. D.<sup>17</sup> 1,117, Kp. 170—175°, Kp.<sub>23</sub> 75—85°, Kp.<sub>7</sub> 51—56°. In W. wl.; mit Ä., Aceton, Methylalkohol, Bzl., Chlf. und Essigester mischbar. Das Semicarbazon bildet rhombische Krystalle, F. 184—186°.

Kl. 12p. Nr. 234631 vom 28/11. 1909. [16/5. 1911].

**Rudolf Otto, Frankfurt a/M., Verfahren zur Darstellung von sekundärem, citronensaurem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.** Man läßt 1 Mol. Citronensäure auf 2 Mol. der Base, mit oder ohne Zusatz von W., in der Wärme einwirken. Das Salz kristallisiert leicht. F. 85°. In W. ll., in A. l., in Ä., Bzl. und Chlf. wl. Beim Erhitzen der Krystalle mit konz. Schwefelsäure tritt eine lebhaftente Entw. von Kohlenoxyd und Kohlensäure ein. Aus der wss. Lsg. des Salzes fällt durch eine Lsg. von Bleiacetat ein weißer Nd. von Bleicitrat, der sich in Ammoniak löst. Mit Eisenchlorid färbt sich die wss. Lsg. ohne Trübung violett. Diese Färbung verschwindet aber nicht sogleich wie bei der Base, sondern bleibt längere Zeit bestehen.

Kl. 12q. Nr. 234742 vom 5/3. 1910. [18/5. 1911].

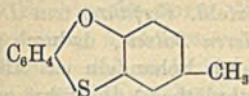
**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Herstellung von 6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol.** Die Acetylverb. des 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzols liefert durch Einw. von verd. wss. Salpetersäure in der Wärme glatt ein in der 6-Stellung nitriertes Derivat, aus welchem nach Abspaltung der Acetylgruppe das bekannte 6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol (vgl. Patentschrift 147 060; C. 1904. I. 233) erhalten wird. — Das 6-Nitro-4-chlor-2-acetylamino-1-oxybenzol schm. zwischen 150 und 160°. — Das als Ausgangsmaterial verwendete 4-Chlor-2-acetylamino-1-oxybenzol wird aus 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol dargestellt und schm. bei 183°; es ist in A., verd. Natronlauge und in verd. Ammoniak ll.

Kl. 12q. Nr. 234743 vom 19/5. 1910. [20/5. 1911].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, und Fritz Ackermann, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Phenoxthin und dessen**



*Derivaten.* Man erhält das *Phenoxthin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1340; C. 1906. I. 186) und seine Derivate in einfacher Weise und in guter Ausbeute, wenn man *Phenyläther*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ , oder dessen Derivate mit Schwefel und in Ggw. von



Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel erhitzt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Phenoxthin. Aus dem *p-Tolylphenyläther* erhält man das *3-Methylphenoxthin* (nebenst.), F. 36°, Kp.<sub>12</sub> 185—187°. — Das aus *p-Chlorphenyläther* dargestellte

*3-Chlorphenoxthin*, schm. bei 37°, Kp.<sub>12</sub> 176°. Beide Verbb. sind farblose Körper und lösen sich sehr leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; von konz. Schwefelsäure werden sie mit blauer Farbe aufgenommen.

**Kl. 12 q. Nr. 234744 vom 5/3. 1910. [20/5. 1911].**

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen mit Hilfe von Säuren**, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. durch Zusatz von Salzen der hydroschwefligen S. oder Alkalisalzen der Formaldehydsulfoxylsäure unterbricht. Hierdurch wird die Entstehung unl. Prodd. vermieden. — Die Prodd. sollen als Schellackersatz oder zur Herst. harzartiger Körper verwendet werden, in die sie durch weiteres Erhitzen auf etwa 140° übergehen.

**Kl. 12 q. Nr. 234795 vom 2/3. 1910. [20/5. 1911].**

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -p-Alkyloxyphenyläthylaminen und deren N-alkylierten Derivaten**, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre p-Alkyloxyphenyläthylalkohole durch Einw. von Phosphorpentahalogeniden in die entsprechenden  $\omega$ -p-Alkyloxyphenyläthylhaloide überführt und diese mit Ammoniak oder Alkylaminen behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von  $\omega$ -p-Methoxyphenyläthylamin und von  $\omega$ -p-Methoxyphenyläthyl-dimethylamin aus dem primären p-Methoxyphenyläthylalkohol. Dieser kann aus p-Anisylbrommagnesium und Äthylenchlorhydrin gewonnen werden; er schm. gegen 22° und siedet bei 143° unter 13 mm; das zugehörige Chlorid siedet bei 100—105° unter 7 mm. — Der p-Äthoxyphenyläthylalkohol kann aus p-Phenetyl-brommagnesium u. Äthylenchlorhydrin erhalten werden; er schm. gegen 40° und siedet bei 135—140° unter 7 mm; das zugehörige Chlorid siedet bei 125—130° unter 7 mm Druck. — Die Prodd. sollen zur Darst. der physiologisch wichtigen  $\omega$ -p-Oxyphenyläthylaminbasen dienen.

**Kl. 12 q. Nr. 234851 vom 25/3. 1910. [20/5. 1911].**

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von im Kern durch Quecksilber substituierten Verbindungen der Halogen-, Nitro- oder Halogennitrophenole**, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die erwähnten freien Phenole mit Quecksilberoxyd oder Quecksilbersalzen oder die salzartigen Quecksilberverbb. der Halogen-, Nitro- oder Halogennitrophenole mit oder ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Quecksilberverbb. aus p-Chlorphenol, aus o-Nitrophenol und aus 4-Chlor-2-nitrophenol. — p-Chlorphenylquecksilberoxyd ist in W., A., Ä., Bzl. unl., ll. in Alkalien und in SS., wobei sich die entsprechenden Salze bilden. Beim Kochen mit starker Salzsäure bildet sich Quecksilberchlorid u. freies p-Chlorphenol. Beim Erhitzen zers. es sich, ohne zu schm. — Das gelbgefärbte o-Nitrophenylquecksilberoxyd ist in W. und anderen organischen Lösungsmitteln unl., ll. in Alkalien. Durch Kochen mit starker Salzsäure wird es in



Sublimat und o-Nitrophenol gespalten. Gegen verd. Salpetersäure ist es sehr beständig.

**Kl. 12 q. Nr. 234852** vom 4/5. 1910. [20/5. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der m-Oxyhydrozimtsäure und deren Salzen**, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder m-Oxyhydrozimtsäure durch Behandeln mit Alkylierungsmitteln in ihre Alkyläther (mit Ausnahme des Methyläthers) überführt oder die entsprechenden Alkylderivate der m-Oxyzimtsäure reduziert, oder daß man die entsprechenden Alkylderivate des m-Oxybenzaldehyds, m-Oxybenzylalkohols und m-Oxybenzylchlorids in der zur Darst. von Hydrozimtsäure üblichen Weise in die Alkyläther der m-Oxyhydrozimtsäure überführt oder in der m-Aminohydrozimtsäure den Aminorest über die Diazogruppe hinweg durch die Alkoxygruppe, ausgenommen die Methoxygruppe, ersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von m-Oxyhydrozimtsäure, von m-Äthoxyzimtsäure und von m-Aminohydrozimtsäure in m-Äthoxyhydrozimtsäure, F. 52—53°, Kp.<sub>760</sub> 205°; in W. wl. — Das Natriumsalz, das man durch Eindampfen der S. mit Natronlauge als weißes Pulver erhält, ist in W. ll. — m-Propyloxyhydrozimtsäure, schm. bei 56—57° und hat den Kp.<sub>15</sub> 203—204°. Die Prodd. wirken antipyretisch und antirheumatisch.

**Kl. 22 a. Nr. 234636** vom 4/5. 1910. [16/5. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung grüner Diazotierfarbstoffe**, darin bestehend, daß man das Zwischenprod. aus einem tetrazotierten p-Diamin und Salicylsäure oder Kresotinsäure in saurer Suspension mit 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure kuppelt, die Prodd. in alkal. Lsg. mit den Diazoverbb. von Acidyl-p-phenylendiamin oder p-Nitranilin vereinigt und die so erhältlichen Farbstoffe mit verseifenden oder aber reduzierenden Mitteln behandelt. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in grünen Tönen an, die beim Diazotieren und Entwickeln mit  $\beta$ -Naphthol oder m-Phenylendiamin ihre Nuance nur wenig ändern, dabei aber waschecht werden.

**Kl. 22 a. Nr. 234637** vom 11/5. 1910. [15/5. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen**, darin bestehend, daß man die Sulfo- oder Carbonsäuren von Nitroaminoazoverbb., in denen Nitro- und Aminogruppen auf beide Kerne verteilt sind, oder aber die entsprechenden Diaminoazoverbb., deren eine Aminogruppe durch einen Säurerest inaktiviert ist, durch Behandeln mit Phosgen oder Thiophosgen oder ihren Ersatzprodd. in die Harnstoffe oder Thioharnstoffe überführt und die Nitrogruppe reduziert oder aber die Acidylgruppe abspaltet. Die erhaltenen Farbstoffe ziehen auf Baumwolle direkt in gelben bis orangefarbenen Tönen auf und zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich auf der Faser sowohl diazotieren und mit  $\beta$ -Naphthol, Methylphenylpyrazolon etc. entwickeln als auch unmittelbar mit diazotiertem p-Nitranilin nachbehandeln lassen u. hierbei auf diesem Wege bisher nicht erreichte, klare gelbe bis orangefarbene Töne liefern. Die Färbungen besitzen vorzügliche Ätzbarkeit und gute Waschechtheit.

**Kl. 22 b. Nr. 234749** vom 22/7. 1910. [16/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 185222 vom 12/10. 1904; C. 1907. II. 768.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe**. Es hat sich gezeigt, daß auch das Isoviolanthren, das z. B. gemäß dem Verf. des Patents 194252 (C. 1908. I. 1013) erhältlich ist, nach dem Verf. des Hauptpatents Nitro- und Aminoderivate liefert,



welche wertvolle Küpenfarbstoffe darstellen und die vegetabilische Faser in sehr echten, grünstichig blauen Tönen anfärben.

**Kl. 22b. Nr. 234805** vom 6/3. 1910. [20/5. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** Es wurde gefunden, daß m-Aminobenzaldehyd und aromatische o-Oxycarbonsäuren in Ggw. von konz. Schwefelsäure sich leicht zu Aminoleukocarbonsäuren der Triphenylmethanreihe kondensieren. Diese m-Aminoleukocarbonsäuren lassen sich leicht diazotieren, und die Diazoverbb. gehen beim Erwärmen ihrer Lsgg. in die entsprechenden m-Oxyleukocarbonsäuren der Triphenylmethanreihe über. Bei der Oxydation erhält man aus diesen Oxyleukocarbonsäuren Farbstoffe, welche chromierte Wolle schmutzig violett färben. Diese Färbungen sind nicht alkaliecht, u. die Farbstoffe sind deshalb ohne praktisches Interesse. Führt man aber diese Farbstoffe in Sulfosäuren über, so entstehen wertvolle Säurefarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade rot färben; diese rote Färbung wird beim Nachchromieren rein blau. Die Färbungen sind sehr egal, sehr wasch- und alkaliecht. Die Farbstoff-sulfosäuren werden erhalten, indem man die m-Oxyleukocarbonsäuren der Triphenylmethanreihe sulfuriert und die Leukosulfosäuren oxydiert, oder indem man die entsprechenden Farbstoffe sulfuriert.

**Kl. 22a. Nr. 234638** vom 23/7. 1910. [15/5. 1911].

**Berthold Rassow, Leipzig, Verfahren zur Herstellung von gelben Schwefel-farbstoffen,** dadurch gekennzeichnet, daß man auf *Dehydrothiotoluidin* dessen Homologe oder ihre Sulfosäuren zuerst eine Lsg. von Schwefelsesquioxid einwirken läßt u. die Prodd. dann mit Lsgg. von Hypochloriten behandelt. Die dargestellten gelben Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in schwefelalkal. Bade licht-, chlor- und waschecht an.

**Kl. 23a. Nr. 234807** vom 3/7. 1909. [20/5. 1911].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 4/8. 1908 ist anerkannt.)

**Jacob Grossmann, Manchester, Verfahren zur Verwertung des Schlammes städtischer Kanalisationsabwässer.** Das durch Zentrifugieren und nachfolgendes Erwärmen entwässerte Material wird in geeigneten Apparaten zuerst mit Schwefelsäure behandelt, darauf der Dest. mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Es werden so einerseits *Fette* und *Fettsäuren* und andererseits aus dem Rückstande stickstoffhaltige Substanzen erhalten, welche als Düngemittel Verwendung finden.

**Kl. 30h. Nr. 234643** vom 20/2. 1910. [15/5. 1911].

**Wilhelm Bruns, Elberfeld, Perkolationsverfahren,** darin bestehend, daß in üblicher Weise aufgeweichte Drogen in einem mit Preßkolben versehenen Perkolator zunächst auf das ursprüngliche Volumen der trockenen Droge zusammengepreßt u. darauf unter ständiger u. allmählicher Verringerung des Volumens des Extraktionsgutes durch Druck perkoliert werden. Der Verbrauch an Fl. wird gegenüber der gewöhnlichen Perkolation bedeutend, etwa auf ein Drittel, eingeschränkt.

**Kl. 85c. Nr. 234672** vom 13/1. 1909. [16/5. 1911].

**Société anonyme Fabrique de soie artificielle de Tubize, Brüssel, Verfahren zur Reinigung der bei der Herstellung künstlicher Seide nach dem Kollodiumverfahren zurückbleibenden Abwässer** in der Weise, daß die dabei entstehenden sauren und alkal. Abwässer zur gegenseitigen Einw. kommen, dadurch gekennzeichnet, daß in das Abwässergemisch komprimierte Luft eingeblasen wird, und die entwickelten



nitrosen Dämpfe sodann in eine Kondensationsanlage geleitet werden, während die mit Luft behandelte Mischung nacheinander mit Kalk, Aluminiumsulfat, bzw. analogen Salzen und schließlich Chlorkalk behandelt und sodann filtriert wird.

### Bibliographie.

- Bauckner, J.**, Chemische Grundgesetze und Grundbegriffe, erarbeitet in Schülerübungen. Mit Einleitung von A. v. BAEYER. 2., vermehrte Auflage. Diessen 1911. gr. 8. XII und 243 SS. mit Figuren. Mark 3.
- v. Boehmer, E.**, Die Patentfähigkeit von Erfindungen. Berlin 1911. 4. 56 SS. Mark 3.
- Ehrsam, R.**, Formules de mélanges et procédés de fabrication des Graisses Industrielles pour machines et véhicules. Paris 1911. 8. av. figures. Mark 8.
- Gérard, E.**, Technique de Stérilisation. 2. édition, augmentée. Paris 1910. 8. 360 pg. av. 72 Figures. cart. Mark 5.
- Ladenburg, A.**, Naturwissenschaftliche Vorträge in gemeinverständlicher Darstellung. 2., vermehrte Auflage. Volksausgabe. Leipzig 1911. gr. 8. 326 SS. mit 30 Figuren. Mark 5.
- Oechsner de Coninck, W. F.**, Leçons sur les Fermentations. 2. édition, augmentée. Paris 1911. 8. 133 pg. Mark 2.
- O'Shea, L. T.**, Elementary Chemistry for Coal-mining Students. London 1911. 8. 332 pg. cloth. Mark 6,20.
- Ostwald, W.**, Große Männer. Studien zur Biologie des Genies. Band II: Zur Geschichte der Wissenschaften und der Gelehrten seit zwei Jahrhunderten, nebst anderen Studien über wissenschaftliche Gegenstände, insbesondere über Vererbung und Selektion beim Menschen, von **A. de Candolle**. Deutsch herausgegeben von W. OSTWALD. Leipzig 1911. gr. 8. XX u. 466 SS. mit 1 Bildnis. Mark 12.
- Roozeboom, H. W. Bakhuis**, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Heft III: Die ternären Gleichgewichte. Teil 1: Systeme mit nur einer Flüssigkeit ohne Mischkrystalle und Dampf, von **F. A. H. Schreinemakers**, Deutsch von **J. J. B. Deuss**. Braunschweig 1911. gr. 8. XII und 312 SS. mit 112 Figuren. Mark 10.  
Heft I u. II, Teil 1 (soweit bisher erschienen). 1901—1904. 234 u. 479 SS. mit 2 Tafeln und 203 Fig. Mark 18.
- Senter, G.**, Outlines of Physical Chemistry. London 1911. 8. 406 pg. cloth. Mark 5,20.
- Sherman, H. C.**, Chemistry of Food and Nutrition. London 1911. 8. cloth. Mark 6,70.
- Thiel, A.**, Der Stand der Indicatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.) Stuttgart 1911. gr. 8. 116 SS. mit 3 Figuren. Mark 3,60.
- Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich.** Experimentelle und kritische Beiträge zur Neubearbeitung. Herausgegeben vom Kais. Gesundheitsamte. Band I. Berlin 1911. Lex. 8. 270 SS. Mark 4.