Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I. Nr. 3. 17. Januar.

Apparate.

H. J. Prins, *Absaugeapparat für niedrige Temperaturen.* Der App. dient zur Trennung eines fl. von einem festen Körper bei niedriger Temp. und besteht im wesentlichen aus einem in seinem unteren Teil siebartig durchlöcherten Glaskolben, der, mit Filtrierpapier belegt, in das zu zerlegende Gemisch eintaucht. Das Ganze wird in ein eine Kältemischung enthaltendes Gefäß gebracht, und es wird die Fl. mittels der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. (Chemisch Weekblad 8. 874—75. 18/11. 1911. Delft.) HENLE.

August Schmidt, *Vereinfachung der Luftzuführung an automatischen Abfüllgerät-n.* Der im Original abgebildete App. besteht aus einem Hahn besonderer Konstruktion. Sind z. B. 2 Abfüllpipetten durch einen Dreiweghahn mit der Vorratskugel verbunden, so wird durch eine Drehung des verbesserten Hahns die eine Pipette gefüllt, während gleichzeitig der anderen Pipette die für den Ablauf erforderliche Luft zugeführt wird. Zu beziehen durch AUGUST SCHMIDT & Co., Ilmenau. (Chem.-Ztg. **35**. 1300. 23/11. 1911.) ALEFELD.

G. Suida, *Ein neuer Lötrohrapparat.* Der Vf. bildet ein Lötrohr ab, welches folgende Bedingungen erfüllt: 1. Die fixe Einstellung der Lötrohrspitze in den Flammenkegel eines Gasbrenners derart, daß mittels Stellschrauben die Lötrohrspitze behufs Erzeugung einer konstanten Oxydations- oder Reduktionsflamme mehr oder weniger weit in den Flammenkegel eingeschoben werden kann. 2. Möglichst geringes Gewicht und einfache Handhabung Die Lötrohrspitze ist aus Speckstein, zur Verwendung kommt ein konstantes Gebläse (Gummidoppelballon oder Wasserstrahl). (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 129—32.) ETZOLD.

A. Turpain, *Registrierampèremeter.* Der vom Vf. beschriebene *Apparat* gestattet die graphische Aufzeichnung von Strömen von der Größenordnung von 2 bis 20 Mikroampère. Das Ampèremeter eignet sich u. a. zur Registrierung von bolometrischen Strömen. (Le Radium **8**. 388—89. Oktober 1911. Poitiers. Fac. des Sciences. Lab. des Phys.) BUGGE.

Otto Goecke, *Der elektrische Vakuumofen und seine Verwendung.* Ausführliche Widergabe der Abhandlung von RUFF u. GOECKE (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 1459; C. **1910**. II. 1412). (Metallurgie **8**. 667—76. 8/11. 1911. Danzig. Anorg. u. elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

R. Winne und **C. Dantsizen**, *Ein kleiner elektrischer Ofen mit einem Heizelement aus dehnbarem Wolfram oder dehnbarem Molybdän.* Vff. beschreiben einen kleinen *elektrischen Ofen* der für Tempp. von 1600° bei 80 Volt und 14,3 Ampère eingerichtet ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 770—71. Okt. [23/9.] 1911. Schenectady, N. Y. Research Lab. General Elektric Company.) STEINHORST.

A. M. Buswell und **Ralph H. Mc Kee**, *Thermostat für mäßige Temperaturen.* Die Vff. beschreiben einen *Thermostaten*, der hauptsächlich bei *Wasseruntersuchungen* Platz greift und sich für eine Temp. von 37° eignet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 671—73. Sept. [7/8.] 1911. Orono. Univ. of Maine.) STEINHORST.

Geo. E. Boltz und **Chas. J. Schollenberger**, *Eine automatische Pipette.* Die *Pipette* kann bei Kjeldahlbestst. zum schnellen Abmessen von Alkalihydroxyd Verwendung finden. Aus einer Standflasche wird mittels eines Rohres unten in die Pipette die Lsg. eingeleitet und ebenfalls unten die Fl. abgemessen. Oben auf der Pipette ist ein Reguliertubus angebracht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 772 bis 773. Oktober. [10/8.] 1911. Wooster. Ohio. Ohio Agric. Exper. Station.) STEINHORST.

Allen Rogers und **A. H. Sabin**, *Die Bestimmung der Konsistenz von Farben mittels des Stormerschen Viscosimeters.* Glycerin wird bei 20° als Standard benutzt. Eine genaue Beschreibung erläutert den benutzten App. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 737—38. Okt. [9/6.] 1911. Brooklin, Pratt Inst. Lab. of Ind. Chem.) STEINHORST.

Vorrichtung *zur Bestimmung des Zuckergehaltes in Zuckerrüben nach der heißen wässerigen Digestion.* Die bisher hierfür gebräuchlichen Metallgefäße sind weiterhin verbessert worden, um, wenn nötig, auch ein rasches Auswaschen zu gestatten. An Hand von Abbildungen wird die Apparatur nach Handhabung und Einrichtung beschrieben; sie wurde ausgeführt von der Firma H. KAPPELLER in Wien. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 704—8. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Zentralvereins f. die Rübenzuckerind. Serie IV. Nr. 27.) RÜHLE.

Ch. Arragon, *Ersatz von Platinschalen durch solche aus Quarz bei der direkten Extraktbestimmung und der Aschenbestimmung in Wein.* Nach Verss. des Vfs. kann man ohne Gefahr die Platinschalen durch Quarzschalen ersetzen. Bei der Extraktbest. ergaben vergleichende Analysen gut übereinstimmende Resultate, die Asche war in Quarz regelmäßig etwas höher, doch liegt die Differenz in den Fehlergrenzen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 633—35. 4/11. [September] 1911. Lausanne.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Scheringa, *Das periodische System.* (Vgl. C. **1911**. II. 178.) Hinweis auf die Mängel der verschiedenen, das periodische System der Elemente veranschaulichenden Kurven und Tafeln unter Beifügung einer neuen Tafel, welche die Vorzüge des gewöhnlichen Systems mit denen der *Atomvolumkurve* mehr oder weniger vereinigen soll. (Chemisch Weekblad **8**. 868—69. 18/11. 1911. Nijkerk.) HENLE.

P. Bechterew, *Untersuchung einiger galvanischer Elemente mit Kohlenanoden.* Die Unterss. des Vfs. bezogen sich auf das sogenannte *Kohlenelement* von JACQUES (C—NaOH—Fe), dessen Anode (Lösungselektrode) Retortenkohle, dessen Kathode (Luftelektrode) passives Eisen u. den Elektrolyten geschmolzenes Ätznatron bildet. Vf. hatte die Elektrodenpotentiale, die Polarisierbarkeit u. die EMKK. einer Reihe derartiger Elemente mit verschiedenen Kathoden und Elektrolyten in dem weiten Temperaturintervall von 300—1400° gemessen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen:

1. Die Elektrodenpotentiale der Kohle und der Metalle in verschiedenen Elektrolyten wurden nach der HABERschen Methode (HABER u. BRUNER, Ztschr.

f. Elektrochem. 10. 697; C. 1904. II. 1091) durch unmittelbaren Vergleich mit der Kalomelelektrode bestimmt, wobei aber das HABERsche Ätznatronstäbchen meistenteils durch Stäbchen aus Portlandzement ersetzt war. Die *Elektrodenpotentiale der Lampenkohle* bestimmte Vf. in dem Temperaturintervall von ca. 320—650° für folgende Elektrolyte: NaOH, NaOH + 3% Se, NaOH + 2% H_2SeO_3, NaOH + 3% $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$, NaOH + 6% $NaNO_3$ und für Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + K_2CO_3. Aus den Ergebnissen dieser Messungen verdient besondere Beachtung die Tatsache, daß eine Beimengung von 6% $NaNO_3$ zum NaOH (bei 400°) das Elektrodenpotential der Kohle um 0,3 Volt im Sinne von Zn zu Hg nach der Elektrodenpotentialskala verändert. Damit wird bewiesen, daß die Kohlenelektrode eine Gaselektrode darstellt. — Weiter wurde festgestellt, daß das Elektrodenpotential der Kohle in Carbonaten sich von demjenigen im Alkali um 0,8 Volt unterscheidet, was nach der NERNSTschen Formel vorauszusehen war.

Die *Elektrodenpotentiale verschiedener passiver Metalle*, und zwar von Fe, Co, Ni, Pt, Au, Ag, Cu, ferner von Konstanten und von Fe_3O_4, erwiesen sich im geschmolzenen Ätznatron und in dem Temperaturintervall von 330—650° als vollkommen identisch. Hieraus würde folgen, daß die genannten passiven Metalle keine eigenen Potentiale, sondern das Luftpotential aufweisen. Dieser Umstand erlaubt das wahre Elektrodenpotential des Systems: Luft — geschmolz. NaOH festzustellen. — Die Passivierungstemp. des Eisens im Alkali wurde bei 600—650° gefunden.

2. Die Polarisation der Elektroden. Koks und Lampenkohle erwiesen sich vollkommen gleich im Sinne der Anodenpolarisierbarkeit. — Als Depolarisatoren für die Kohlenelektroden wurden gefunden: $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaClO_4$, $KMnO_4$, sowie Se und Te. — Besonders starke andauernde Depolarisationswrkgg. zeigte Se und Te. Es genügte bereits ein Zusatz von 5% Se oder von 1,5% Te, um die Polarisierbarkeit der Kohlenelektroden sehr stark herabzudrücken. Das Selen enthaltende Ätzkali besitzt die überaus interessante Eigenschaft, die Elektrodenpotentiale zweier Kohlen bis auf 0,005 Volt auszugleichen. Das Selen erleichtert wahrscheinlich die Entw. des Wasserstoffs auf der Kohlenanode. Im selenhaltigen Alkali löst sich die Retortenkohle viel leichter auf, als in reinem Alkali. Diese Auflösung erfolgt sehr stürmisch bei 620° wenn die Kohle anodisch polarisiert ist.

Hinsichtlich der *Kathodenpolarisierbarkeit der passiven Metalle* im Alkali hat sich ergeben, daß Pt u. Ag weniger polarisierbar sind, als Ni und Fe. Im Gegensatz zur HABERschen Theorie, hatte Na_2MnO_4 die Kathodenpolarisierbarkeit der passiven Metalle nicht vermindert. Ein Zusatz von Na_2O_2 verminderte die Kathodenpolarisierbarkeit passiver Metalle sehr stark und die Polarisationszahlen passiver Metalle in Na_2O_2 enthaltendem Alkali entsprachen wahrscheinlich dem Grenzwert der Kathodenpolarisierbarkeit der Elektrode, falls an sie ein Luftstrom geleitet wird.

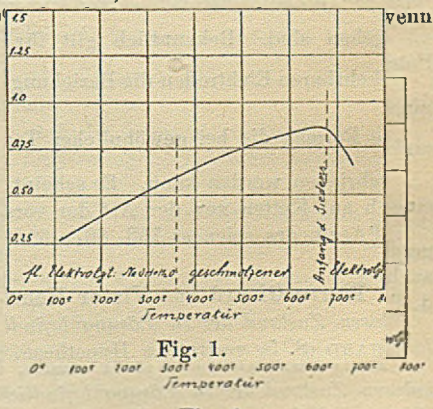


Fig. 1.

Fig. 1.

Als *Depolarisatoren katalytischen Charakters*, die eine EMK. ermöglichen, erwiesen sich: Na_2MnO_4 für den Fall des JACQUESschen Elementes, $NaMnO_4$ für das in wss. Lsg. konstruierte Kohlenelement und die Sauerstoffverbb. von Fe, Co, Ni, Cu u. Ag in fl. Boranhydridlsgg. für den Fall sehr hoher Tempp. — Zur Gruppe

katalytischer Depolarisatoren, die die Elektrodenpolarisierbarkeit vermindern, gehören Se und Te im geschmolzenen Ätznatron.

Die elektromotorischen Kräfte des JACQUESschen Elementes hatte Vf. für ein großes Temperaturintervall registriert, wobei sich ergeben hat, daß diese EMKK. mit steigender Temp. bis zu einem Maximalwert von 0,9 Volt allmählich ansteigen, um von nun an, mit dem Anfang des Siedens des Elektrolyten, plötzlich herunterzusinken. Ein anschauliches Bild hiervon für das Element C | NaOH + $KMnO_4$ | Fe_3O_4 gibt Fig. 1. Dieser Einfluß des Siedens des Elektrolyten auf den Rückgang der EMK. wurde für alle untersuchten Kombinationen von Kohlenelementen festgestellt.

Außerdem hatte Vf. noch einige Elemente für Tempp. bis zu 1400° hergestellt, die aber meistenteils nur sehr kleine und unbeständige EMKK. aufwiesen. Eine interessante Ausnahme hiervon bildeten Elemente vom Typus C | B_2O_3 | Pt, wobei das geschmolzene B_2O_3 Sauerstoffverbb. von Fe, Co, Ni, Cu und Ag enthielt. Die EMK. dieser Elemente betrug bei hohen Tempp. 1 Volt und mehr. (Iwiestja d. Petersburger Polytechnikums **15**. 443—526. September 1911. Petersburg. Phys.-chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

J. Guyot, *Über die scheinbaren Potentialdifferenzen beim Kontakt eines Metalls mit elektrolytischen Lösungen.* Ionisiert man die Luft zwischen zwei verschiedenartigen Kondensatorplatten, so erhält man zwischen ihnen ein Potential, das gleich ihrem scheinbaren Kontaktpotential ist. Der Vf. hat dieselbe Methode auf die Messung der Kontaktpotentiale zwischen einem Metall und einem Elektrolyten angewandt. Als Metallplatte diente ein vergoldetes Drahtnetz; die Salzlsg. stand durch eine reversible Elektrode in Verb. mit dem Elektrometer. Es wurden Lsgg. von Silbernitrat, Cuprisalzen und Alkalichloriden angewandt. Die Kurve, die man erhält, wenn man als Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen und als Ordinaten die scheinbaren Potentialdifferenzen abträgt, ist für Konzentrationen, welche nicht über 110 Grammionen hinausgehen, geradlinig. Dies bedeutet also, daß die Potentialdifferenzen den Logarithmen der Konzentrationen proportional sind. Aus den Resultaten, die sich bezüglich des Winkelkoeffizienten des geradlinigen Teiles der Kurve ergeben, läßt sich schließen, daß die Potentialdifferenzen im vorliegenden Falle durch den Ausdruck $V = V_0 \pm \frac{0{,}053}{p} \log c$ gegeben sind. Bekanntlich gilt für die EMK. einer Flüssigkeitskette mit zwei umkehrbaren Elektroden die Beziehung $E = E_0 + \frac{RT}{\varepsilon p} \log_e c$ ($\varepsilon = 96540$ Coulomb), eine Formel, die bei gewöhnlicher Temp. in der Form $E = E_0 \pm \frac{0{,}0576}{p} \log_{10} c$ geschrieben werden kann. Es scheint demnach, daß die HELMHOLTZsche Formel auch auf Ketten von der Art der vorstehend beschriebenen anwendbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 867—69. [6/11. 1911*].) BUGGE.

Pierre Girard und **Victor Henri**, *Über die neuen Hypothesen über den molekularen Zustand der in Lösung befindlichen Stoffe.* Die von COLSON (S. 3) u. von FOUARD (S. 5) vertretene Hypothese, daß gewisse Nichtelektrolyte in wss. Lsg. polymerisiert sind, und daß sich die Dissoziationstheorie von ARRHENIUS nicht allgemein anwenden läßt, beruht auf nicht einwandfreien Verss. FOUARD hat den *osmotischen Druck* direkt mit Hilfe von Kupferferrocyanid- und von gerbsauren Gelatinemembranen gemessen. Indessen sind diese Membranen durchaus nicht für die gelösten Elektrolyte undurchlässig, wie zahlreiche Versuche von WALDEN,

TAMMANN u. a. zeigen. Für Nichtelektrolyte lassen sich aber mit Hilfe dieser Verbb. einwandsfreie, halbdurchlässige Wände darstellen. Dann trifft aber auch, wie die Unterss. von MORSE u. seinen Schülern gezeigt haben, die Übereinstimmung der experimentell gefundenen u. der nach den Gasgesetzen berechneten osmotischen Drucke im weitesten Umfange zu. Aus den osmotischen Druckmessungen FOUARDs ergibt sich demnach kein Anhaltspunkt für das Vorhandensein polymerisierter Molekeln in Lsg. Die *kryoskopischen Beistst.* des Mol.-Gew. der Essigsäure harmonieren ferner mit den besten kryoskopischen Mol.-Gew.-Beistst. des Rohrzuckers, so daß die Annahme von Doppelmolekülen der Essigsäure in Lsg. unzulässig ist.

Die *osmotische Differentialmethode* FOUARDs (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 519; C. **1911**. I. 1340) zur Best. des Mol.-Gew. von Elektrolyten ist identisch mit der plasmolytischen Methode DE VRIES. Jedoch stimmen die FOUARDschen Ergebnisse beim KCl, $BaCl_2$ und $CuSO_4$ nicht mit denjenigen DE VRIES überein, was jedoch an der Unvollkommenheit der FOUARDschen Kupferferrocyanidmembranen liegt. Denn bei derartigen Membranen spielen neben der Diffusion auch noch elektrostatische Erscheinungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 401; C. **1911**. II. 930) eine große Rolle. Bei den Verss. DE VRIES war dieser elektrostatische Einfluß auf ein Minimum zurückgeführt, während er sich bei den FOUARDschen Verss. in merklicher Weise bestätigte. Das von FOUARD beobachtete Gleichgewicht entspricht somit nicht dem osmotischen Gleichgewicht der untersuchten Lsgg., sondern ist das Ergebnis osmotischer Strömungen, deren Ursache elektrostatischer Natur ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 946—48. [13/11.* 1911.].) MEYER.

E. H. Amagat, *Über den inneren Druck von Flüssigkeiten und die Bestimmung des absoluten Nullpunktes.* Nach früheren Unterss. des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1135. 1359; C. **1909**. II. 673. 958) sind die Ausdrücke für den *inneren Druck* $T \cdot \frac{dp}{dt} - p = \pi$ und $\frac{p_0 v_0}{v} - p = \Pi'$ bei genügend großen molekularen Entfernungen dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional. Die Veränderungen von π mit der Temp. bei konstantem Volumen waren bisher als sehr klein betrachtet worden. Damit stehen aber die Rechnungen von LEDUC (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 179; C. **1911**. II. 658) im Widerspruch, der eine beträchtliche Abhängigkeit von π von der Temp. auffand. Um sich ein Bild von der Temp.-Abhängigkeit von π zu machen, wurde die Temp.-Abhängigkeit des äußeren Druckes, $\frac{dp}{dt}$, des CO_2 nach Daten von P. CHAPPUIS bei zwei konstanten Volumen berechnet und zwischen 0 und 100° so gut wie konstant gefunden. Für ideale Gase dürfte dies also wohl noch mehr zutreffen.

Nachdem früher festgestellt worden war, daß die intermolekulare Wrkg. $\varphi(r)$ der vierten Potenz der mittleren molekularen Entfernung r umgekehrt proportional ist, wurde die Frage untersucht, ob $\varphi(r)$ nicht auch dem Quadrate der molekularen Massen proportional ist und ob dies dann nicht auch für den inneren Druck gilt. Dies trifft aber nicht zu. Es wird daher versucht, den früher abgeleiteten Ausdruck $\frac{\Sigma r \cdot \varphi(r)}{3v}$ für den inneren intermolekularen oder allgemeiner interpartikulären Druck auf Flüssigkeiten anzuwenden, deren Moleküle als monoatomar betrachtet werden können. LEDUC hat hingegen geäußert, daß die inneren Drucke dem Quadrate der molekularen Massen proportional sind, wenn man sie auf korrespondierende Tempp. bei konstantem Volumen bezieht. Das würde eine beträchtliche Temp.-Abhängigkeit von π erwarten lassen. Die Berechnung von π hängt außer der Kenntnis von $\frac{dp}{dt}$ auch mit von der Lage der absoluten Nulltemp. ab und wird

z. B. beim H_2 durch geringe Veränderungen von T stark beeinflußt. Umgekehrt kann man aber den *absoluten Nullpunkt* sehr genau berechnen, wenn $\frac{dp}{dt}$ für zwei konstante Volumen bekannt ist und die Annahme als richtig betrachtet wird, daß die Werte der korrespondierenden π-Werte dem Quadrate des Volumens genau proportional sind. Für H_2 zwischen 1 und 3 Atm. ergibt dann die Gleichung:

$$(0{,}003\,664 \cdot T - 1) = (0{,}010\,997 \cdot T - 3)\left(\frac{v_1}{v_3}\right)^2.$$

Es berechnet sich T aus den Daten des H_2 zu 272,983°, des N_2 zu 272,999° u. des O_2 zu 272,996°, also fast genau 273,000°.

Es wird ferner die Gleichung: $\frac{p_a}{d_a^2} = \frac{p_b}{d_b^2}$ abgeleitet, wo p und d die Drucke und Dichten zweier Stoffe sind. Mit Ausnahme des H_2 ist der Quotient $\frac{p}{d^2}$ mit großer Annäherung konstant, wenn man ihn auf korrespondierende Tempp. bezieht.

Zum Schluß wird versucht, den Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ der VAN DER WAALSschen Gleichung durch einen anderen zu ersetzen, und die Funktion Π' vorgeschlagen, die von nun an als *totaler innerer Druck* bezeichnet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 851—57. [6/11.* 1911.].) MEYER.

Felix Becker, *Über Kondensation von Dämpfen.* Die Kondensation bei adiabatischer Ausdehnung von Dämpfen, welche mit einem Krystall im Gleichgewicht stehen, hat zunächst Tröpfchenbildung zur Folge, wenn die Schmelze der Stoffe sich tief unterkühlen läßt. Die zur Nebelbildung nötigen Minimaldepressionen nehmen hier mit steigender Temperatur ab. Solche Stoffe sind *Benzophenon, Nitrophenol, Camphen, Menthol, Wasser.* Bei Stoffen wie *Campher, Borneol, Isoborneol, Jod*, deren Schmelze sich nicht oder nur sehr wenig unterkühlen läßt, schieden sich sofort Krystalle aus, die zur Nebelbildung notwendigen Minimaldepressionen nehmen mit steigender Temp. zu. Hieraus folgt, daß die Kondensation eines Dampfes zu Flüssigkeitströpfchen umso leichter erfolgt, je dichter der Dampf ist, während die Kondensation eines Dampfes zu Krystallen durch zunehmende Dichte derselben erschwert wird. Die zur Kondensation des Dampfes zu Krystallen notwendigen Druck- u. Temperaturerniedrigungen nehmen mit steigender Badtemp. zu; die Sublimationskurve und die Kurve, welche die Zustandspunkte verbindet, bis zu welchen der Dampf eben noch realisierbar ist, müssen sich voneinander entfernen.

Joddampf kondensiert sich bei starken Dilatationen zwar zu sichtbaren Krystallen, bei kleinen Dilatationen aber tritt als Zwischenstufe eine Kondensation zu unsichtbaren Teilchen auf. Hier wie sonst bei Dämpfen ist eine glatte Gefäßwand ohne Einfluß auf die Kondensation. Es bedarf in der Nachbarschaft einer solchen Wand so gut wie im Innern des Dampfes eines bestimmten Grades der Unterkühlung zum Eintritt der spontanen Krystallbildung. Bei der Abscheidung der Krystalle aus unterkühlten Dämpfen wurde beobachtet, daß wie bei unterkühlten Schmelzen die Krystalle in den Dampfraum hineinwuchsen. Wasserdampf über unterkühlten W. kondensiert sich für Tempp. bis zu —4° bei Depressionen bis zu 400 mm zu Tröpfchen, so daß also die Grenze zwischen Schnee- u. Tropfenbildung in diesem Temperaturintervall bei über 400 mm liegt. (Ztschr. f. physik. Ch. **78**. 39—70. 14/10. [10/8.] 1911. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) LEIMBACH.

A. Joffé, *Zur Theorie der Strahlungserscheinungen.* (Ann. der Physik [4] **36**. 534—52. 9/11. 1911. — C. **1911**. I. 532.) SACKUR.

K. Försterling, *Formeln zur Berechnung der optischen Konstanten einer Metallschicht von beliebiger Dicke aus den Polarisationszuständen des reflektierten und des durchgegangenen Lichts.* (Vgl. NADJESCHDA GALLI u. KARL FÖRSTERLING, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1911**. 58; C. **1911**. I. 1484.) Die früher für dünne Schichten angegebenen Formeln werden auf solche von beliebiger Dicke erweitert. Für die Berechnung der Dicke konnte Vf. nicht einfache Ausdrücke auffinden; er benutzt zu ihrer Best. die Interferenzmethode. Die Theorie wurde von **N. Galli** an Ag und Pt geprüft; zwei Ausdrücke, die für eine einzelne Schicht konstant sein sollen, sind dies in befriedigender Weise. Die Werte von n und k schwanken bei Ag stark mit der Dicke, bei Pt nur wenig. Doch weichen auch die letzteren von den Werten von DRUDE erheblich ab. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1911**. 449—54. 28/10. [1/7.] 1911.) BYK.

A. Remelé, *Neue Beobachtungen über dunkle Strahlen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 804; C. **1909**. I. 123.) Nachzutragen ist: Der *Borstickstoff* kann außer durch die Elektrizität der Flamme auch durch heißes, strömendes Leuchtgas, den Funkenstrom und Radiumbestrahlung aktiviert werden. (Physikal. Ztschr. **12**. 969—72. 15/11. 1911; Ber. Dtsch. Physik. Ges. **13**. 771—77. [26/9. 1911.] Eberswalde. Chem. Lab. d. Forstakademie.) BYK.

A. Bestelmeyer, *Die Bahn der von einer Wehneltkathode ausgehenden Kathodenstrahlen im homogenen Magnetfeld.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hatte für ε/μ_0 (spezifische Ladung des Elektrons bei der Geschwindigkeit Null, reduziert nach der Relativitätstheorie) den gegen frühere Beobachtungen (ca. $1{,}88 \cdot 10^7$) sehr niedrigen Wert $1{,}733 \cdot 10^7$ gefunden. Zur Kontrolle macht er Messungen von ε/μ aus Entladungspotential und magnetischer Ablenkung an Wehneltkathodenstrahlen, die ihm für die spezifische Ladung nun $1{,}766 \cdot 10^7$ ergeben; dieser Wert ist, nach der Art der Fehlerquellen zu urteilen, wahrscheinlich noch etwas zu groß. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1911**. 429—30. 28/10. [16/6.] 1911. Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

F. Butavand, *Über die Absorption und die Sekundärstrahlung der Kathodenstrahlen.* Wenn ein β-*Strahlen*bündel auf ein Blättchen einer einfachen Substanz fällt, gilt das Gesetz $J = J_0 e^{-\lambda d}$, worin λ der Absorptionskoeffizient ist. λ ist nicht, wie anfangs angenommen wurde, der D. ϱ proportional; λ/ϱ wächst mit dem At.-Gew. P. Der Vf. suchte, die Beziehung zwischen λ/ϱ und P zu ermitteln. Zunächst scheint es, daß λ sich in umgekehrtem Sinne mit dem mittleren Abstand der Atome ändern muß, der $\left(\frac{\varrho}{P}\right)^{1/3}$ proportional ist. Nimmt man daher an, daß λ proportional $P^{1/3}$ ist, und vergleicht man die aus der Gleichung $\lambda/\varrho = k P^{1/3}$ für die Elemente sich ergebenden Werte von k, so findet man, daß k um einen Mittelwert 1,85 oszilliert (Maximum 2,08, Minimum 1,62). Für Elemente derselben Familie sind die Abweichungen vom Mittelwert relativ gering, und zwar abwechselnd positiv und negativ. Es zeigt sich, daß k eine periodische Funktion der Valenz V ist, und daß man schreiben kann: $k = m\left(1 \pm n \cos \frac{\omega V}{8}\right)$, worin m und n zwei allgemeine Konstanten sind ($m = 1{,}88$, $n = {}^1/_{10}$). Es ist demnach $\lambda/\varrho = 1{,}88\, P^{1/3}\left(1 \pm \frac{1}{10} \cos \frac{\omega \cdot V}{8}\right)$.

Die Intensität η der von β-Strahlen beim Auftreffen auf eine Platte erzeugten sekundären β-Strahlen hängt von der Natur der Platte ab; es ist gezeigt worden, daß η mit dem At.-Gew. wächst. Die Analogie in der Änderung von η und λ/ϱ führte den Vf. dazu, η und $P^{1/3}$ zu vergleichen. Setzt man $\eta = k' P^{1/3}$, so ergibt sich, daß k' wenig von dem Wert 16,6 differiert (maximale Abweichung 8%). Die bei k beobachtete Eigentümlichkeit der regelmäßigen Oszillationen findet sich bei der Änderung von k' nicht. Für die gewöhnlichen Metalle ist $k' = 10\,k$. — Kennt man die Koeffizienten λ_1, λ_2 zweier eine binäre Verb. bildender Elemente, so läßt sich die Absorption der Verb. nach dem Vorhergehenden ableiten. Für eine Verb. vom Typus M_aN_b erhält man so $\lambda/\varrho = \frac{\frac{\lambda_1}{\varrho_1} \cdot a\,p_1 + \frac{\lambda_2}{\varrho_2} \cdot b\,p_2}{a\,p_1 + b\,p_2}$, eine Formel, die den Tatsachen genügend entspricht. Es konnte weiter gezeigt werden, daß für Verbb. der gleichen Kategorie $\lambda/\varrho = h \cdot P^{1/3}$ ist, worin P das Mol.-Gew. und h ein für analoge Verbb. annähernd konstanter Koeffizient ist. Dieses Resultat wurde durch experimentelle Unterss. an Sulfiden und Oxyden bestätigt. (Ann. Chim. et Phys. [8] **24**. 421—32. November 1911.) BUGGE.

Georges Moreau, *Elektrische Leitfähigkeit der Flammen und korpuskulare Strahlungen.* Die zwischen zwei Pt-Elektroden gemessene *Leitfähigkeit* einer *Flamme* wird beträchtlich erhöht, wenn die Kathode mit Calciumoxyd bedeckt ist. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit ist zurückzuführen auf Korpuskeln, welche von dem glühenden Oxyd in die Flamme gesandt werden. Um aufzuklären, welche Rolle den Korpuskeln bei dieser Erscheinung zukommt, kann man entweder annehmen, daß sie sich in negative Ionen umwandeln, indem sie sich an die neutralen Moleküle des Mediums heften, oder daß sie diese Moleküle nach Art der Kathodenstrahlen in Vakuumröhren ionisieren, so daß also unter der Einw. der von der Kathode ausgehenden Korpuskularstrahlung eine richtige Ionisierung erfolgen würde. Der Vf. gibt in der vorliegenden Arbeit eine Zusammenfassung seiner Beobachtungen über diesen Gegenstand. Er zeigt, daß die Ergebnisse der Unters. der Leitfähigkeit einer reinen Flamme, die den Strahlungen verschiedener Erdalkalioxyde ausgesetzt wird, dafür sprechen, daß der ersterwähnte Mechanismus anzunehmen ist; die Flamme verhält sich wie ein Gas in der Nähe eines bestrahlten Metalles beim photoelektrischen Effekt. Wenn die Flamme mit Alkali- oder Erdalkalisalzdämpfen beladen ist, wird der Dampf des Salzes von der Korpuskularstrahlung stark ionisiert. Es konnte die Zahl der von jeder Korpuskel dissoziierten Metallatome, sowie der Wiedervereinigungskoeffizient der Ionen einer Flamme bestimmt werden. Endlich wurde festgestellt, daß von Alkalisalzkathoden eine stark ionisierende Korpuskularstrahlung emittiert wird. Über die Ergebnisse im einzelnen siehe C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1171 u. 1664; C. **1911**. II. 6. u. 505. (Ann. Chim. et Phys. [8] **24**. 289—314. Nov. 1911.) BUGGE.

Paul Cermak und **Hans Schmidt**, *Die thermoelektrischen Kräfte beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustande.* Nach KÖNIGSBERGER u. WEISS ändert sich die thermoelektrische Kraft beim F. eines Metalles sprunghaft (Ann. der Physik [4] **35**. 1; C. **1911**. II. 183). Da dieses Ergebnis nur durch wenige Verss. erhalten wurde und mit früheren Arbeiten des Vfs. im Widerspruch steht, so wurde die Frage von neuem in Angriff genommen, u. zwar wurden die thermoelektrischen Kräfte der Kombinationen *Zinn-Konstantan*, *Zinn-Eisen* u. *Blei-Konstantan* unter- und oberhalb des F. von Zinn und Blei möglichst sorgfältig bestimmt. In keinem einzigen Falle konnte eine sprunghafte Änderung der EMK.

gefunden werden, so daß der Befund der erstgenannten Autoren auf einem Irrtum zu beruhen scheint. Ebensowenig lassen sich irgendwelche theoretische Gründe für das Auftreten eines solchen Sprunges angeben. (Ann. der Physik [4] 36. 575 bis 588. 9/11. [16/8.] 1911. Gießen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Beiträge zum Studium des flüssigen Zustandes. I. Ein Ausdruck für die latente Verdampfungswärme.* (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 24—38. 24/10. 1911. — C. 1911. II. 1575.) BUGGE.

N. Zelinsky und **N. Glinka**, *Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1084—91. — C. 1911. II. 1339.) FRÖHLICH.

Anorganische Chemie.

Hans Hess, *Über die Plastizität des Eises.* In Fortsetzung früherer Untersuchungen (Ann. der Physik [4] 8. 405) wurde die Schmelzgeschwindigkeit des Eises bei verschiedenen Drucken u. Temperaturen mittels einer geeigneten Preßform, die im Referat nicht kurz beschrieben werden kann, bestimmt. Die wesentlichsten Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei konstanter Temp. wächst die Schmelzgeschwindigkeit sehr rasch mit zunehmendem Druck, und ebenso bei konstantem Druck mit steigender Temperatur. Konstante Schmelzgeschwindigkeit bedingt ein starkes Anwachsen des Druckes mit sinkender Temp. Die Plastizität des Eises wird im wesentlichen durch seinen Gehalt an Schmelzwasser bestimmt. Zum Schluß wird die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Theorie der Gletscherbildung diskutiert. (Ann. der Physik [4] 36. 449—92. 9/11. [28/7.] 1911. Nürnberg. Realgymnasium.) SACKUR.

H Kappeler *Über die Jodoxyde J_6O_{13} und $J_{10}O_{19}$ und über Jodinitrat.* Die Formeln $C_{10}H_{19}$ (MILLON, Ann. Chim. et Phys. [3] 12. 336) und J_6O_{13} (KÄMMERER, Journ. f. prakt. Ch. [1] 83. 65) sind auf Grund von Sauerstoffbestst. ermittelt. Da alle Salze des dreiwertigen Jods mit W. in Jod u. Jodsäure zerfallen, so bietet sich in der Best. des Verhältnisses von „Direktjod" zu „Jodatjod" eine sehr viel geeignetere Methode, für die Best. des Oxydationsgrades einer Jod-Sauerstoffverb. als die direkte O-Best. Vf. hat die fraglichen Oxyde $J_{10}O_{19}$ und J_6O_{13} nach den Angaben ihrer Entdecker dargestellt u. nach dieser Methode analysiert. Hierbei hat sich ergeben, daß beide Körper mit dem basischen Jodijodat, J_2O_4, identisch sind; dementsprechend sind die *Jodoxyde $J_{10}O_{19}$* u. *J_6O_{13}* aus der Literatur zu streichen.

Das MILLONsche Oxyd $J_{10}O_{19}$ erhält man durch 20—30 Min. langes Kochen von Jodsäure mit konz. H_2SO_4 und Zers. des auskrystallisierten gelben Sulfats an feuchter Luft. MILLON glaubte, es gäbe verschiedene gelbe Sulfate, denen die Oxyde J_2O_4 u. $J_{10}H_{19}$ zugrunde lägen. Tatsächlich existiert nur ein gelbes, basisches Jodisulfat der Zus. $(JO)_2SO_4$, $^1/_2H_2O$, also dem Oxyd J_2O_3 entsprechend. — KÄMMERER erhielt sein Oxyd J_6O_{13} durch Einw. von trocknem SO_3 auf Jodpentoxyd bei 100° und folgende langsame Zers. in feuchter Luft; durch Abänderung dieser Vorschrift gelang es dem Vf., die Ausbeute zu verbessern. Auch für dieses Jodoxyd ergab die Analyse J_2O_4. — MILLON erhielt durch Oxydation von Jod mit HNO_3 ein voluminöses, gelbes Pulver, das an feuchter Luft schließlich wenig J_2O_4 lieferte. BERZELIUS faßte das voluminöse Prod. auf als salpetersaures Jodoxyd, KÄMMERER als Nitrojodsäure. Es konnte nachgewiesen werden, daß in dem Prod. ein Jodinitrat vorliegt. Zur Darst. schüttelt man feingepulvertes Jod mit HNO_3 (1,52) und saugt das abgeschiedene gelbe Pulver ab. Da durch Licht und Feuch-

tigkeit bald Zers. eintritt, muß die Analyse schnell ausgeführt werden. Ob das *Jodinitrat* das neutrale Salz oder $J(NO_3)_3$ oder ein basisches, etwa $JO(NO_3)$ ist, konnte nicht festgestellt werden, doch legen die gelbe Farbe des Salzes und die große Ähnlichkeit mit dem Sulfat $(JO)_2SO_4$, $^1/_2H_2O$ die Wahrscheinlichkeit nahe, daß das basische Jodinitrat $J^{III}O(NO_3)$ vorliegt. Allerdings ist das Salz sehr viel empfindlicher gegen W. als das Sulfat; schon HNO_3 der D. 1,4 bewirkt Zers. in Jod und Jodsäure.

An feuchter Luft liefert das Jodinitrat *basisches Jodijodat* J_2O_4 in geringer Ausbeute. Letzteres zeigt, gleichgültig nach welcher Methode es gewonnen wurde, stets dieselben Eigenschaften. Frisch bereitet ist es gelb, färbt sich aber schon nach 1—2 Tagen selbst unter Luftabschluß bräunlichgelb unter Entw. von Joddämpfen. Die Lichtbeständigkeit, welche MILLON dem Körper zuschreibt, ist nicht sehr groß. Kaltes W. greift schwach, warmes sofort an. — In Abwesenheit von W. hält die Oxydation von Jod, bezw. die Reduktion von Jodsäure an, sobald die Stufe J_2O_3 erreicht ist. Jodisalze flüchtiger oder zerfließlicher SS. hydrolysieren sich an feuchter Luft und verlieren einen Teil der S.; das zurückbleibende J_2O_3, resp. $J(OH)_3$ zerfällt in HJ und Jodsäure, bezw. Jod und Jodsäure. Hierbei vereinigt sich häufig die Jodsäure mit unzers. Salz unter B. von basischem Jodijodat:

$$(JO)_2SO_4 + 2HJO_3 = 2(JO)JO_3 + H_2SO_4,$$

während Jod sich verflüchtigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3496—3501. 9/12. [14/11.] 1911. Basel. Anorg. Abt. der Chem. Anstalt.) JOST.

Fritz Ephraim und **Rebecca Stein**, *Über Thiophosphate und Thiophosphite.* Zur *Nomenklatur schwefelsubstituierter Phosphorsäuren* bemerkt EPHRAIM, daß die Bezeichnung Sulfophosphorsäuren oder Sulfophosphate vorteilhafter ersetzt wird durch die Bezeichnung Thiophosphorsäure, da unter der Bezeichnung *Sulfo* Verbb. mit der Sulfosäuregruppe $\cdot SO_3H$ verstanden werden können. Zweiwertig gebundenen Schwefel empfiehlt er auch hier mit Thion-, den in Sulfhydrylgruppen enthaltenen mit Thiol- zu bezeichnen; $S:P(OH)_3$ wird Thionphosphorsäure, $O:P(SH)(OH)_2$ Thiolphosphorsäure, $O:P(SH)_2(OH)$ Dithiolphosphorsäure, $S:P(SH)(OH)_2$ Thionthiolphosphorsäure.

Tetrathiophosphate der Alkalien und Erdalkalien sind, mit Ausnahme der Na-Verb. $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ (GLATZEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 65; C. **1905**. I. 851), nicht bekannt. Ihre Darst. scheiterte bisher daran, daß sie durch Einw. des Lösungswassers Hydrolyse erleiden. Dabei können entweder die in der Lsg. zweifellos vorhandenen Ionen PS_4''' oder die undissoziierten Moleküle der Hydrolyse unterworfen sein. Letztere Möglichkeit dürfte, wenigstens in überwiegender Weise, der Wirklichkeit entsprechen, weil gerade die nicht dissoziierenden Thioverbb. am leichtesten S gegen O austauschen. Der Zerfall der Thiophosphate könnte auch in der Nebenvalenzrichtung vor sich gehen: $2Na_3PS_4 \rightleftharpoons 3Na_2S + P_2S_5$, wonach Zers. durch W. vor sich gehen kann. Dieser „Nebenvalenzspaltung" suchten die Vff. entgegenzuwirken durch Anwendung konz. Lsgg. u. durch großen Überschuß des Metallsulfids. — Aus den beiden Phosphorsulfiden P_4S_3 u. P_4S_7 lassen sich mit Natriumsulfid Verbb. von der Formel $Na_3PSO_3 \cdot aq.$ gewinnen, die anscheinend identisch sind, obwohl der Krystallwassergehalt differiert. Die Verbb. — auch BaS liefert analoge Umsetzungsprodd. — sind keine Thiophosphate, denn ihre angesäuerte Lsg. zeigt nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs starkes Reduktionsvermögen gegen Permanganat. Dagegen, die Verbb. als Thiophosphite anzusprechen, besteht das Bedenken, daß sie dreibasische Salze sind. Allein die Vff. entscheiden sich vorläufig doch für die Annahme von tertiären Thiophosphiten. Bei der Darst. von Na_3PS_3 aus P_4S_3 entwickeln sich auch reichliche Mengen von

H und Phosphorwasserstoff. Auch wurde die B. eines nur teilweise geschwefelten Salzes konstatiert.

Versuche. A. Thiophosphate. *Kaliumtetrathiophosphat*, $K_3PS_4 \cdot H_2O$; aus kryst. $K_2S \cdot 5H_2O$ beim Zusammenreiben und Erhitzen mit P_2S_5 unter schließlichem Zusatz von W.; mkr., quadratische Stäbchen; an der Luft ziemlich haltbar; sll. in W.; läßt sich bei 90° entwässern. — *Ammoniumtetrathiophosphat*, $(NH_4)_3PS_4$; aus einer konz. Lsg. einer mit H_2S, dann mit NH_3-Gas gesättigten wss. Lsg. von NH_3 u. P_2S_5; rhombische, irisierende Blättchen oder dicke, prismenförmige Krystalle. — *Bariumtetrathiophosphat*, $Ba_3(PS_4)_2 \cdot$aq.; aus $Ba(OH)_2$, H_2S und Natriumtetrathiophosphat; voluminöser Nd. von mkr. Nädelchen; färbt sich beim Trocknen gelb. — *Strontiumtrithiophosphat*, $Sr_3H_6(PS_3O)_4 \cdot$aq.; aus $Sr(OH)_2$, H_2S und Natriumtetrathiophosphat; Pulver von mkr. Nädelchen; gehört zur Klasse der Sesquiphosphate. Die Schwefelungsstufe variiert schon bei geringen Änderungen der Konz. — Ca- u. Al-Thiophosphate konnten nicht erhalten werden.

B. Thiophosphite. *Natriumtrithiophosphit*, $Na_3PS_3 \cdot$aq.; aus mutterlaugefreiem Na_2S und P_4S_7 (Entw. von brennbarem Phosphorwasserstoff!), aus P_4S_3 und Na_2S (Entw. von H und Phosphorwasserstoff); flache Rechtecke, teilweise zu Büscheln vereinigt; mkr. Nädelchen; ist trocken haltbar. — *Bariumtrithiophosphit*, $Ba_3(PS_3)_2 \cdot$aq.; aus überschüssiger konz. BaS-Lsg. und P_4S_7; mkr. feine, rhombische Prismen, ist trocken haltbar. — *Bariumoxythiophosphit*, $Ba_3(PS_{5/6}O_{1/6})_2 \cdot 8H_2O$; aus einer Lsg. von BaS mit P_4S_3 bei 60°; mkr. flache, flimmernde Kryställchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3405—13. 9/12. [13/11.] 1911. Anorg. Lab. Univ. Bern.) Bloch.

Fritz Ephraim, *Über Diamidothiophosphorsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 631; C. **1911**. I. 1121.) Diese S. (I.) entsteht, wenn man an die Verb. (II.) Schwefel addiert, dann die Chloratome gegen Amidogruppen austauscht und schließlich den Phenylester verseift. Die freie S. ist wenig beständig. — *Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid*, $SP(OC_6H_5)Cl_2$; Verb. II. löst bei 100° Schwefel u. läßt ihn beim Erkalten wieder auskrystallisieren; beim Erhitzen auf 220—230° wird der Schwefel jedoch addiert; das Esterdichlorid bildet eine farblose, stark lichtbrechende, schwach, aber unangenehm riechende Fl. von $Kp._{22}$ 133°; mischt sich mit A., ist unl. in W., kann damit längere Zeit ohne Zers. gekocht werden; auch verd. S. ist wirkungslos, und konz. NaOH verseift auch beim Kochen nicht; mit HNO_3 (D. 1,40) bildet sich beim Erwärmen Phosphorsäurephenyl-, bezw. -nitrophenylester; in A. mit wss. NH_3 (D. 0,82) entsteht *Thiophosphorsäurephenylesterdiamid*, $SP(OC_6H_5)(NH_2)_2$; Krystallschuppen (aus W.); F. 118°; ll. in A. und Ä.; gibt mit Brom-Bromkalium sofort Tribromphenol; gibt, mit festem Kali und wenig W. verseift, *Diamidothiophosphorsäure* (*Thiophosphorsäurediamid*; I.); Öl zers. sich langsam unter Entw. von H_2S; gibt ein weißes, voluminös-käsiges, sich rasch braun färbendes Silbersalz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3414—16. 9/12. [13/11.] 1911.) Bloch.

I. $\left[P(\overset{S}{\underset{O}{}})(NH_2)_2\right]H$ II. $P\begin{matrix}OC_6H_5\\Cl_2\end{matrix}$

Fritz Ephraim und **M. Sackheim**, *Über Hydrazidophosphorsäure.* (Vergl. Ephraim, Lasocki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 395; C. **1911**. I. 965.) Das Chlorid des Phosphorsäurediphenylesters, $ClPO(OC_6H_5)_2$, läßt sich in das entsprechende Hydrazid, $NH_2 \cdot NH \cdot PO \cdot (OC_6H_5)_2$, überführen; aus diesem kann man durch Verseifung Salze der freien *Hydrazidophosphorsäure* (*Hydrazid der Phosphorsäure*), z. B. $NH_2 \cdot NH \cdot PO \cdot (ONa)_2$, darstellen. Die S. selbst zerfällt leicht unter Abspaltung des Hydrazinrestes; sie ist in wss. Lsg. haltbar, zerfällt bei Ggw. freier SS. allmählich, besonders beim Erwärmen, ist dagegen in alkal. Lsg. beständig. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, von denen diejenigen der Alkalien, Erdalkalien und mehrerer

Schwermetalle l. sind, während das Bleisalz unl. ist; verhältnismäßig schwer l. ist auch das charakteristische saure Natriumsalz. Die Eigenschaften der Salze sind denen der Amidophosphorsäure ähnlich. — Erhitzt man den Diphenylester über seinen Schmelzpunkt, so verliert er auf 2 Mol. Ester 1 Mol. Hydrazin u. geht wahrscheinlich in den Hydrazidodiphosphorsäurediphenylester, $(C_6H_5O)_2PO{\cdot}NH{\cdot}NH{\cdot}PO(OC_6H_5)_2$, über.

Versuche. *Hydrazidophosphorsäurediphenylester;* aus Chlorphosphorsäurediphenylester und Hydrazinhydrat in starkem A.; Krystalle (aus verd. Ä.); F. 112°; sll. in h. A., unl. in W.; gibt mit festem NaOH und wenig W. das *Natriumsalz des Hydrazidophosphorsäuremonophenylesters*, $OP(N_2H_3)(OC_6H_5)(ONa)$; Nadeln (aus A.); sll. in W. und A. — Beim Verseifen des Diphenylesters mit 25%ig. NaOH entsteht das *Dinatriumsalz der Hydrazidophosphorsäure*, $OP(N_2H_3)(ONa)_2$; Krystalle (aus verd. A.); zeigt die Reduktionsrkk. des Hydrazins; gibt in W. gel. mit Essigsäure das *saure Natriumsalz*, $OP(N_2H_3)(ONa)(OH)$; wl., ll. in Mineralsäuren. — $OP(N_2H_3)(OK)_2$; wird erhalten wie die Na-Verb. — *Saures K-Salz*, $OP(N_2H_3)(OK){\cdot}(OH)$; ll. in W. — *Hydrazidophosphorsäuremonophenylester; NH_4-Salz*, $OP(N_2H_3){\cdot}(OC_6H_5)(ONH_4)$; aus dem Diphenylester bei längerem Kochen mit NH_3; weiße, metallglänzende Krystalle (aus W.); sll. in W. und A. — *Ba-Salz*, $OP(N_2H_3)(Oba){\cdot}(OC_6H_5)$; blätterige Krystalle; zll. in A. — *Hydrazidophosphorsäure; Ba-Salz*, $OP(N_2H_3){\cdot}O_2Ba$; beim Kochen des Diphenylesters mit konz. Barytlsg. — *Bleisalz*, $OP(N_2H_3){\cdot}O_2Pb$; aus der Lsg. des Na-Salzes mit Bleiacetat oder -nitrat; dicker Nd.; ll. in HNO_3. — *Bleisalz des Hydrazidophosphorsäuremonophenylesters*, $OP(N_2H_3)(OC_6H_5){\cdot}(Opb)$; aus der Na-Verb. mit Bleilsgg. — *Hydrazidodiphosphorsäurediphenylester;* mkr., seidenglänzende Nädelchen (aus absol. A.); swl. in h. W., reduziert ammoniakal.-alkoh. Silbernitratlsg. auch beim Kochen kaum; wird durch Kochen mit W. aber so verändert, daß Silbernitratlsg. leicht reduziert wird; geht beim Fällen der h., alkoh. Lsg. mit W. in Phosphorsäuremonophenylester, $OP(OH)_2(OC_6H_5)$, über; dieser gibt ein saures Natriumsalz, $OP(OC_6H_5)(ONa)(OH)$. — *Phosphorsäuredi-p-nitrophenylester; Na-Salz*, $OP(OC_6H_4NO_2)_2(ONa)$; hellgelbe, feine Nadeln; Prismen (aus h. W.); unl. in A. — *Ag-Salz*, weiße Nadeln (aus h. W.); bräunt sich am Licht; ll. in NH_3 und verd. HNO_3. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3416—23. 9/12. [13/11.] 1911. Anorg. Lab. d. Univ. Bern.) BLOCH.

C. Doelter, *Über das Verhalten des Diamanten bei hohen Temperaturen.* Durch Zuckerkohle geschützter Diamant konnte längere Zeit bis auf 2500° erhitzt werden, ohne daß sich Kohle oder Graphit bildete. Schwierig ist nur, den Diamanten vor Angriffen durch Spuren von Luft oder Kohleverunreinigungen zu schützen, CO_2 greift ihn beispielsweise bereits bei 1200° an. Kohle wie Diamant können noch bei hohen Tempp. stabil sein, die theoretische Ansicht, daß Graphit bei hohen Tempp. aus Diamant entstehen muß, ist danach nicht sicher begründet. Der stark erhitzte Diamant behält D., Glanz und Härte bei, wird aber doppeltbrechend (Spannungen). Bei erhöhter Temp. steigt die Leitfähigkeit. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 135—40. Wien.) ETZOLD.

F. Bahr und **O. Sackur**, *Die thermische Bildung von Kaliummanganat aus Braunstein und Kaliumhydroxyd.* Die vorliegende Unters. sucht die Ursachen aufzuklären, die die vollständige Oxydation des Braunsteins in der Kalischmelze verhindern. SACKUR hatte festgestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 77; C. **1911**. I. 1346), daß sich bei der Oxydation des MnO_2 in überschüssigem, geschmolzenem K_2CO_3 nicht Manganat, sondern ein komplexes Mangani-Manganat von der Formel $Mn_5O_{12}{\cdot}8K_2O$ bildet. Andererseits hatten ASKENASY und KLONOWSKI gefunden, daß Kaliummanganat beim Erhitzen sich dissoziiert, und daß sein Dissoziations-

druck bei 600° $^1/_5$ Atm. erreicht (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 104; C. 1910. I. 803). Demnach müßte man erwarten, daß es möglich wäre, wenigstens unterhalb dieser Temp. vollständige B. von K_2MnO_4 aus MnO_2 und KOH in Luft zu erzielen, was diesen Autoren jedoch niemals gelungen war. Die Vff. bestätigten zunächst diesen Befund und erhielten beim Erhitzen von KOH u. MnO_2 oder Mn_2O_3 im Luftstrom bei 400—500° höchstens eine Ausbeute von einigen 60% des angewendeten KOH an K_2MnO_4. Die so erhaltenen pulverisierten Gemenge wurden in einem Pt-Kölbchen erhitzt und ihr Dissoziationsdruck nach der von Bahr benutzten Methode bestimmt (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 79; C. 1911. II. 187). An das Manometersystem war eine Kugel angeschmolzen, die die Entnahme bestimmte Sauerstoffmengen erlaubte. Es ergab sich, daß der Sauerstoffdruck der Präparate bei konstanter Temperatur mit abnehmendem Sauerstoffgehalt abnimmt, bis er bei reinem Kaliummanganit (K_2MnO_3) selbst bei 1000° praktisch Null wird. Diese Tatsache kann nur durch die B. fester Lsgg. von Kaliummanganat mit Manganit erklärt werden. Entzieht man reinem, aus wss. Lsgg. dargestelltem Manganat durch Erhitzen Sauerstoff, so bleibt zunächst sein Dissoziationsdruck konstant, bis ein Prod. von 60% Manganat und 40% Manganit entstanden ist. Bei weiterer Sauerstoffentnahme sinkt dann der Druck ebenso wie bei den auf thermischem Wege erhaltenen Präparaten. Diese Konzentration stellt also offenbar die Sättigungskonzentration der festen Lsgg. Manganat/Manganit dar. Bei der technischen Darst. von Kaliummanganat aus MnO_2 und KOH bilden sich nur diese festen Lsgg., und die Sauerstoffaufnahme macht halt, wenn die feste Lsg. an Kaliummanganat gesättigt ist. Der Ausscheidung des reinen Manganats scheinen sich Reaktionswiderstände entgegenzustellen.

Beim Erhitzen von MnO_2 mit KOH im Verhältnis 5 Mn zu 8 K_2O bildet sich die von Sackur im Schmelzfluß angenommene Verb. $Mn_5O_{13}8K_2O$. Dieselbe besitzt auch bei 1000° noch keinen merklichen Dissoziationsdruck. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 101—24. 8/11. [20/9.] 1911. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Sackur.

A. Galecki, *Studien über die Koagulation der Goldhydrosole.* Zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen der Farbe der Goldhydrosole und der Größe ihrer Goldteilchen hatte Vf. auf ultramkr. und elektrostatischem Wege den Koagulationsprozeß dieser Lsgg. durch geringe Elektrolytmengen untersucht. Die hierzu angewandte kolloide Goldlsg. wurde nach der bekannten Zsigmondyschen Formaldehydmethode bereitet und in dem Zsigmondyschen Kollodiumdialysator sorgfältig dialysiert. Sie enthielt 53,6 mg Au pro Liter. Die benutzten Elektrolytlsgg. von $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ waren 0,005-normal.

Die ultramkr. Unterss. der Koagulation wurden derart ausgeführt, daß zu 10 ccm des Goldhydrosols die Elektrolytlsg. tropfenweise zugesetzt wurde, und hierauf die betreffende Lsg. nach Ablauf von 3 Tagen unter dem Spaltultramikroskop auf den Fortgang der Agglomerisation geprüft wurde. Es ergab sich aus diesen Messungen, daß zwischen dem Farbenwechsel der Goldhydrosole und dem Agglomerisationsgrad ihrer Goldteilchen zwar ein gewisser Parallelismus besteht, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, aber ein engerer Zusammenhang zwischen der Farbe der Lsgg. und der Größe ihrer dispersen Teilchen konnte nicht festgestellt werden. Demnach ist die Anwendung der Theorie der optischen Resonanz zur Erklärung der Farbe der Goldhydrosole nicht zulässig.

Die elektrostatischen Unterss. des Vfs. bestanden in folgendem: Es wurden in dem Nernstschen App. die Wanderungsgeschwindigkeiten der kolloiden Goldteilchen in Ggw. gewisser Mengen von Elektrolyten bestimmt und hieraus die elektrischen Ladungen ε dieser Teilchen berechnet. Das Ergebnis dieser Messungen stellt Fig. 3 dar, deren Abszissen die Ladungen ε der Goldteilchen und die Ordi-

naten die Elektrolytkonzentrationen der Lsgg. in Millimolen angeben. Dabei bezieht sieh Kurve I auf $CaCl_2$-Lsgg., Kurve II auf $SrCl_2$-Lsgg. und Kurve III

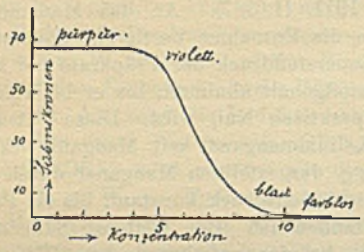


Fig. 2.

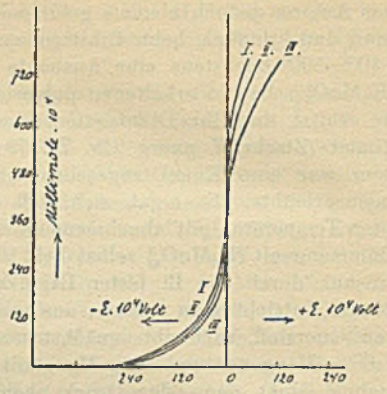


Fig. 3.

auf $MgCl_2$-Lsgg. Aus diesen Kurven folgt, daß der elektrostatische Effekt der Koagulationswrkgg. der Elektrolyte das empfindlichste Reagens für die Koagulationsfähigkeit verschiedener Elektrolyte darstellt. (Chemik Polski **11**. 265—73. 293 bis 300. 15/6. 1911. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

N. Konstantinow und **W. Smirnow**, *Über die Legierungen des Zinns mit Antimon.* Obwohl die Methode der thermischen Analyse in der letzten Zeit sehr vervollkommnet wurde, so führt sie dennoch nicht immer zu eindeutigen Resultaten über die Konstitution der untersuchten Legierungen. Ein eklatantes Beispiel hiervon bieten die *Legierungen des Zinns mit Antimon*, die bereits von verschiedenen Seiten nach der thermischen Methode untersucht wurden, und trotzdem blieb deren wahre chemische Natur unaufgeklärt. So fand ROLAND-GOSSELIN (CHARPY, Bull. Soc. d'Encour [5] **97**. 384) das Erstarrungsdiagramm dieser Legierungen, bestehend aus drei Kurvenzweigen, von denen der mittlere der Atomverb. SnSb entsprechen sollte. Nach REINDERS (Ztschr. f. anorg. Ch. **25**. 113; C. **1900**. II. 709) besteht dieses Erstarrungsdiagramm aus vier Kurvenzweigen, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, wobei die Kurve *CD* der Verb. SnSb und Kurve *DE* der Verb. Sn_4Sb_5 oder Sn_3Sb_4 entsprechen soll. Außerdem konstatierte REINDERS das Auftreten zweier Reihen von Mischkrystallen, deren Existenzgebiet durch die schraffierten Felder der Fig. 4 angezeigt wurde. Die Ergebnisse der REINDERSschen Arbeit wurden im wesentlichen bestätigt durch die unveröffentlichten Unterss. von SHEMTSCHUSHNY, wie auch von R. S. WILLIAMS (Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 1; C. **1907**. II. 886), der jedoch nur die Existenz einer einzigen Atomverb. SnSb annimmt. Andererseits hatte auch GALLAGHER (Journ. of Physical Chem. **10**. 93; C. **1906**. I. 1690) dasselbe System eingehender untersucht, auch dasselbe vierteilige Erstarrungsdiagramm bekommen, aber aus dem Verlauf dieses Diagramms auf die Existenz von vier verschiedenen Reihen fester Lsgg. geschlossen.

In Anbetracht dieser schroffen Meinungsverschiedenheiten über die innere Konstitution der Zinn-Antimon-Legierungen haben Vff. die elektrische Leitfähigkeit dieser Legierungen bei 25 und 100° bestimmt. Die Ergebnisse ihrer Messungen sind graphisch in Fig. 5 wiedergegeben worden, wobei die Kurve *ABCDEFGH* die Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei 25° ($\lambda_{25} \cdot 10^{-4}$) und die

Kurve *abcdefgh* die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes für das Temperaturintervall 25—100° angibt. Aus dem Verlauf dieser beiden Kurven

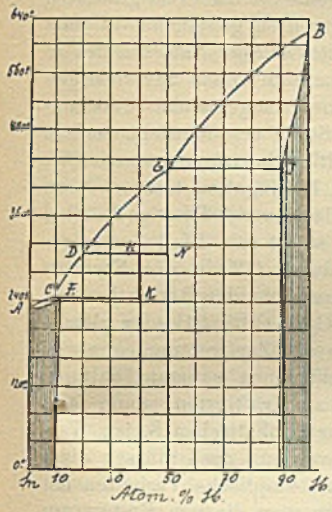


Fig. 4.

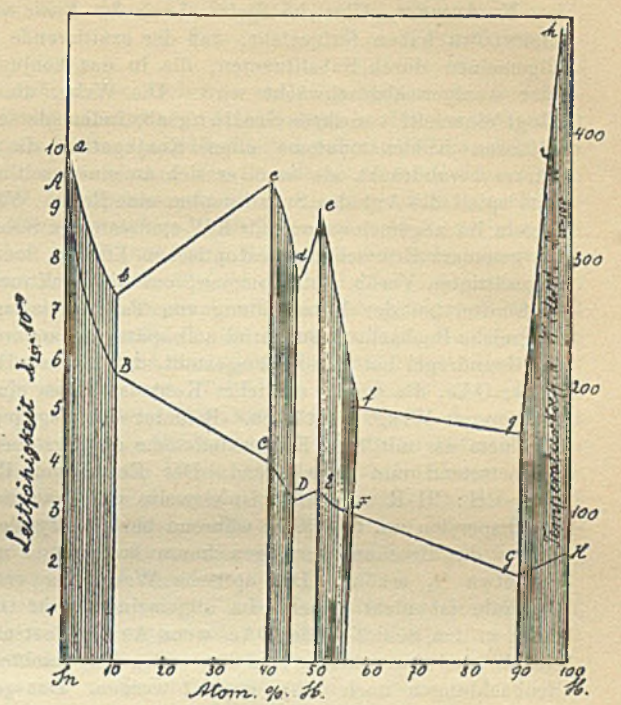


Fig. 5.

ziehen Vff. folgende Schlüsse, indem sie sich dabei auf die früheren theoretischen und experimentellen Arbeiten von KURNAKOW und seinen Schülern (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 211; **40**. 1067. 1448; **41**. 108; **42**. 733; **43**. 725. 752; C. **1907**. I. 1727; **1908**. II. 1990; **1909**. I. 349. 1853; **1910**. II. 1871; **1911**. II. 1425. 1428) stützten: Die beiden Kurvenzweige *AB* und *ab* deuten auf B. fester Lsgg. des Sn in Sb bis zu einer Grenzkonzentration von 10 At.-% Sb, und ebenso weisen die Kurvenzweige *GH* und *gh* auf B. fester Lsgg. des Sb in Sn bis zu der Grenzkonzentration von 10 At.-% Sn. Die beiden scharfen Maxima *E* und *e* entsprechen der *Atomverb.* SnSb und das Maximum *c* und der Durchschnittspunkt *C* der *Atomverb.* Sn_3Sb_2. Die erste dieser Atomverb., SnSb, vermag Sb bis zu einem Gehalt von 56 At.-% Sb aufzulösen, und die Verb. Sn_3Sb_2 vermag ebenfalls Sb bis zu der Konzentration von 44 At.-% aufzunehmen. — Das gleichzeitige Auftreten der Verbb. SnSb und Sn_3Sb_2 wurde bereits früher von PUSCHIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 528; C. **1907**. II. 2026) auf Grund der Messungen der EMKK. dieser Legierungen konstatiert. Ganz neu ist nur die Tatsache, daß diese beiden Atomverbb. feste Lsgg. mit Sb bilden. — Die Atomverb. Sn_3Sb_2 krystallisiert aus den betreffenden Schmelzen so träge, daß bei einer nicht allzu langsamen Abkühlung derselben statt ihrer die im Gebiete der Erstarrungskurve *CD* (Fig. 4) metastabile Verb. SnSb auftritt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1201—20. 21/10. 1911. Petersburg. Chem. Lab. des Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

K. Auwers, *Über die Spektrochemie der Enole und Enolderivate.* Auwers u. Eisenlohr haben festgestellt, daß der exaltierende Einfluß einer Konjugation im allgemeinen durch Substituenten, die in das konjugierte System eintreten, mehr oder weniger abgeschwächt wird. Die Wrkg. dieser „störenden" Substituenten hängt einerseits von ihrer Stellung ab, indem derselbe Substituent an einem der mittleren Kohlenstoffatome einer Konjugation die refraktometrische Exaltation stärker herabdrückt, als wenn er sich an einem seitlichen Atom befindet. Andererseits spielt die Art des Substituenten eine Rolle. Während die früher aufgestellten Regeln im allgemeinen nur für KW-stoffreste als Substituenten gelten, hat Vf. jetzt die genauere Erforschung des optischen Effektes *sauerstoffhaltiger Substituenten* in ungesättigten Verbb. unternommen, um die Spektrochemie zu einem zuverlässigen Hilfsmittel bei der Entscheidung von Tautomeriefragen auszugestalten. Das umfangreiche Beobachtungsmaterial soll später an anderer Stelle veröffentlicht werden. Als Grundregel hat sich herausgestellt, daß sauerstoffhaltige Substituenten, wie OH, OAlk, OAc, die an ein seitliches Kohlenstoffatom einer Konjugation treten, deren exaltierende Wrkg. verstärken. Befindet sich dagegen das sauerstoffhaltige Radikal an einem der mittleren Kohlenstoffatome des Systems, so ist sein Einfluß weniger hervortretend und schwankend. Der Ersatz von R durch OR in den Styrolen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot R$ steigert beispielsweise die Exaltation sowohl der Refraktion wie der Dispersion um 60—70%, während bei den Styrolen $C_6H_5 \cdot C(R) : CH_2$ der gleiche Ersatz das Brechungsvermögen kaum ändert und nur das Zerstreuungsvermögen um etwa $^1/_3$ erhöht. Die optische Wrkg. der verschiedenen sauerstoffhaltigen Radikale ist nicht gleich. Im allgemeinen wirkt OH am kräftigsten, dann folgt OAlk u. den Schluß bildet OAc, wenn Ac der Rest einer aliphatischen S. ist. Vereinzelt sind Ausnahmen von dieser Regel beobachtet worden, doch müssen diese Beobachtungen noch näher geprüft werden. Das gesamte optische Verhalten der Enole u. ihrer Derivate erklärt sich ungezwungen, wenn man die von Eisenlohr und dem Vf. festgestellten Regeln auf sie anwendet u. ferner die hydroxylhaltigen Substituenten als ungesättigte Radikale auffaßt. Die Unters. hat schon jetzt ergeben, daß die Schlüsse, die man bisher über die Zus. von Keto-Enol-Gemischen aus spektrochemischen Unterss. gezogen hat, zum großen Teil abzuändern sind. In der Regel ist der Gehalt an Enol überschätzt worden.

Experimentelles. *β-Methoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CHOCH_3$. Aus Phenylacetylen, KOH und Methylalkohol bei 130—140°, Kp.$_{13}$ 99°, $D.^{20}_4$ 0,992, $n_D^{20} = 1{,}5639$. $E\Sigma$ für α +1,86, für D 1,98, für $\gamma-\alpha$ +77%. — *β-Äthoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CHOC_2H_5$, Kp.$_{14}$ 105°, $D.^{20}_4$ 0,973, n_D^{20} 1,5508, $E\Sigma$ für α +1,66, für D +1,78, für $\gamma-\alpha$ +75%. — *α-Methoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH_2$. Aus β-Methoxyzimtsäure durch Erhitzen. Kp.$_{18}$ 90,5, $D.^{20}_4$ 0,998, n_D^{20} 1 5422. $E\Sigma$ für α +0,69, für D +0,75, für $\gamma-\alpha$ +41%. — *α-Äthoxystyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH_2$. Kp.$_{18}$ 99,6°, $D.^{20}_4$ 0,970, n_D^{20} 1,5292. $E\Sigma$ für α +0,74, für D +0,80, für $\gamma-\alpha$ +39%. — *β-Äthoxyacrylsäureäthylester*, $C_2H_5O \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Kp.$_{11}$ 83,5—84°, $D.^{20}_4$ 0,994, n_D^{20} 1,4472. $E\Sigma$ für α +0,93, für D +0,98, für $\gamma-\alpha$ +46%. — *β-Äthoxy-α-methylacrylsäureäthylester*, $C_2H_5OCH : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus α-Brompropionsäureester, Orthoameisensäureester und Zink. Kp. 195—196°, $D.^{20}_4$ 0,980, n_D^{20} 1,4508. $E\Sigma$ für α +0,85, für D +0,92, für $\gamma-\alpha$ +45%. — *α,α-Dimethoxypropionsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C(OCH_3)_2CO_2CH_3$. Kp.$_{18}$ 66—66,5°, $D.^{20}_4$ 1,066, $n_D^{20} = 1{,}4111$. $E\Sigma$ für α —0,24, für D —0,24, für $\gamma-\alpha$ —1%. — *α-Methoxyacrylsäuremethylester*, $CH_2 : C(OCH_3) \cdot CO_2CH_3$. Kp.$_{13}$ 53 bis 54°, $D.^{20}_4$ 1,069, $n_D^{20} = 1{,}4316$. $E\Sigma$ für α +0,03, für D +0,04, für $\gamma-\alpha$ +17%. — *α,α-Diäthoxypropionsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Kp.$_{14}$ 81,5—82,5°,

$D.^{20}_4$ 0,977, $n_D^{20} = 1{,}4101$. $E\Sigma$ für α —0,05, für D —0,05, für γ—α —2%. — *α-Äthoxyacrylsäureäthylester*, $CH_2 : C(OC_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Kp.$_{760}$ 178—180°, Kp.$_{15}$ 72,5 bis 74,5°, $D.^{20}_4$ 0,993, $n_D^{20} = 1{,}4312$. $E\Sigma$ für α +0,16, für D +0,17, für γ—α +13%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3514—24. 9/12. [28/11.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. Auwers, *Über spektrochemisches Verhalten und Konstitution des Acetessigesters.* HANTZSCH hat aus seiner Unters. der Molrefraktionen des Acetessigesters und seiner Derivate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3049. 3366; C. **1910**. II. 1882) den verblüffenden Schluß gezogen, daß zwischen den Resultaten dieser Unters. u. den Ergebnissen seiner Unters. der Absorptionsspektren nur „geringe Differenzen" verbleiben, die „der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode" zur Last gelegt werden. In Wirklichkeit hat HANTZSCH z. B. für den Acetessigester refraktometrische Werte gefunden, die mit den für die reine Ketoform berechneten übereinstimmen, während er aus der Absorption im Ultraviolett gefolgert hatte, daß „homogener Acetessigester sehr stark enolisiert ist". Ähnlich liegen die Ergebnisse für Acetessigester in Methylalkohol. Beim Acetessigester in Hexan schiebt HANTZSCH Differenzen von 60—70% „wenigstens zum Teil" auf die Fehler der refraktometrischen Methode. Ein großer Teil der von HANTZSCH auf S. 3065 seiner Arbeit gegebenen Zahlen ist falsch berechnet. Weiter knüpft HANTZSCH Betrachtungen an die angeblich von BRÜHL gefundenen Werte der Molrefraktion des Acetessigesters in Äthylalkohol, während BRÜHL diese in Wirklichkeit garnicht untersucht hat. Diese und andere Einzelheiten zeigen, wie wenig die von HANTZSCH angestellten Verss. und Berechnungen zu einem absprechenden Urteil über den Wert der spektrochemischen Forschung berechtigen.

Trotzdem hat Vf. von neuem eine größere Zahl Präparate von *Acetessigester* unter wechselnden Bedingungen optisch untersucht. Durch die Unters. von KNORR u. seinen Mitarbeitern ist jetzt streng bewiesen, daß es sich bei den verschiedenen Zuständen des Acetessigesters um wechselnde Gleichgewichtsverhältnisse handelt. Allerdings läßt sich die Berechnung KNORRs, daß der gewöhnliche Acetessigester höchstens 2% Enol enthält, kaum mit den spektrochemischen Konstanten vereinen. Die Enolform des Acetessigesters (der *β*-Oxycrotonsäureäthylester) enthält eine Konjugation, deren exaltierende Wrkg. durch ein seitlich hinzugetretenes Hydroxyl noch verstärkt wird. Wie groß die Exaltation der spezifischen Refraktion des Acetessigesterenols sein wird, läßt sich annähernd aus den optischen Daten seines Äthylderivates, des *β-Äthoxycrotonsäureäthylesters* berechnen. Diese Verb. ergab folgende Daten: F. 32—33°. Kp.$_{12}$ 86—86,5°, $D.^{31,6}_4$ 0,9663, $n_D^{37,6} = 1{,}44678$. $E\Sigma$ für α +1,03, für D +1,08, für γ—α +47%. Danach sollte man erwarten, daß beim *β*-Oxycrotonsäureester $E\Sigma_D$ rund +1,4 betragen, was genau mit den von KNORR für das reine Acetessigesterenol beobachteten Zahlen übereinstimmt. Hiernach würde der homogene Acetessigester annähernd 15% Enol enthalten. Der von KNORR für die Molrefraktion des reinen Keto-Acetessigesters gefundene Wert muß aller Voraussicht nach bedeutend zu hoch sein. Dafür sprechen auch folgende Werte ähnlich gebauter Ketosäureester. — *Brenztraubensäureäthylester.* Kp.$_{17}$ 55°, $D.^{15,6}_4$ 1,0596, $n_D^{15,6} = 1{,}40830$, $E\Sigma_D = +0{,}09$. — *Lävulinsäureäthylester*, Kp.$_{15}$ 95°, $D.^{16,2}_4$ 1,0168, $n_D^{16,2} = 1{,}42416$, $E\Sigma_D = -0{,}01$. — *Diäthylacetessigsäureäthylester*, Kp.$_{17-18}$ 104°, $D.^{17,2}_4$ 0,9707, $n_D^{17,2} = 1{,}43266$, $E\Sigma_D = -0{,}13$. Außerdem zeigen aber die experimentellen Daten KNORRs und seiner Mitarbeiter zum Teil noch unaufgeklärte Widersprüche zwischen einzelnen Angaben.

Die Richtigkeit der HANTZSCHschen Ansicht, daß die neuere Methode der Konstitutionsbest. durch Lichtabsorption der älteren refraktometrischen namentlich für die Lösung von Tautomerieproblemen entschieden überlegen sei, ist stark zu be-

zweifeln, zumal wenn man in Betracht zieht, daß z. B. Baly u. Desch (Journ. Chem. Soc. London 85. 1034; C. 1904. II. 417. 691) aus dem ultravioletten Spektrum des Äthylacetessigesters schließen, daß diese Substanz in A. als reines Keton vorhanden ist, während Hantzsch aus dem gleichen Spektrum folgert, daß ein Keto-Enolgemisch vorliegt. Außerdem kann man die Methode nur mit größter Vorsicht zu Konstitutionsbestst. heranziehen, so lange so wenig Sicherheit über den Grund der im Ultraviolett auftretenden Phänomene herrscht. Vf. ist auch jetzt noch der schon vor Jahren geäußerten Ansicht, daß aus den Absorptionsspektren vielfach weitgehende Schlüsse gezogen werden, die durchaus hypothetischer Natur sind und durch chemische Gründe nicht gestützt werden können. Bei der Benutzung der refraktometrischen Methode sind die sich auf Lsgg. beziehenden Bestst. unsicher. Vorläufig schweben z. B. die von Hantzsch für Derivate der Nitrophenole, Phenolaldehyde und Oxyazokörper gemachten Folgerungen zum größten Teil in der Luft. Dies gilt in besonderem Maße für den angeblichen Nachweis einer aci-Form des Acetessigesters. Im Gegensatz dazu hat die refraktometrische Methode für homogene Substanzen bereits einen hohen Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3525—42. 9/12. [28/11.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

James B. Garner, Blair Saxton und **H. O. Parker**, *Wasserfreie Ameisensäure.* Die Literaturangaben über die physikalischen Konstanten der *wasserfreien Ameisensäure* weichen stark voneinander ab. Von den verschiedenen zur Entwässerung angegebenen Methoden (fraktionierte Krystallisation, fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck über Entwässerungsmitteln) ergab die fraktionierte Dest. unter 120 mm Druck bei 50° über wasserfreiem Kupfersulfat die am meisten befriedigenden Resultate. Von einer Säure F. 7,26° ausgehend, erhielten Vff. nach vier Deststs. eine Säure F. 8,35°, deren F. bei weiteren Deststs. konstant blieb, und die sich bei der Analyse als rein erwies. Bei der Best. der physikalischen Konstanten wurden die folgenden Werte erhalten: $D.^{10}$ 1,2322, $D.^{15}$ 1,2260, $D.^{20}$ 1,2199, $D.^{25}$ 1,2139, $D.^{30}$ 1,2079, $D.^{35}$ 1,2019, $D.^{40}$ 1,1956. Die Viscositätsmessungen ergaben: C. G. S.-Einheiten bei 10° 0,0226, bei 15° 0,02002, bei 20° 0,01793, bei 25° 0,01625, bei 30° 0,01474, bei 35° 0,01343, bei 40° 0,01218. $Kp._{120}$ 50°, $Kp._{741}$ 99,7°. Vff. fanden, daß Ameisensäure in gewöhnlichen Glasgefäßen leicht bis zu 14,35° unter den F. abgekühlt werden kann. Auch bei starkem Rühren wird sie bis auf 5,8°, d. i. um 2,55°, unter den F. unterkühlt. Vff. beabsichtigen, mit wasserfreier Ameisensäure zu untersuchen: 1. die Schwankungen der Löslichkeit von Elektrolyten mit der Temp., 2. die Beziehungen zwischen Dissoziationskonstante und Dissoziationswärme, 3. die Veränderungen der mol. Leitfähigkeit von Salzen bei steigender Verdünnung, 4. die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen, 5. die Beziehungen zwischen Assoziationsfaktor und Leitfähigkeit, und 6. die Beziehungen zwischen Viscosität und Leitfähigkeit. (Amer. Chem. Journ. 46. 236—40. September 1911. Crawfordsville, Ind. Wabash Coll., Peck Chem. Lab.) Alexander.

P. Walden, *Formamid als Lösungs- und Ionisierungsmittel.* Das Formamid hat als Solvens große Ähnlichkeit mit dem W. in welchem es sich gut löst. Aromatische KW-stoffe, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Fette werden nicht gelöst; wasserfreie Metallsalze geben in Formamid Lsgg., welche den wss. analog gefärbt sind; so löst sich grünes $CoBr_2$ oder blaues $Co(CNS)_2$ mit roter Farbe, welche beim Erwärmen intensiv blau wird, um beim Abkühlen wieder blaßrot zu werden; $Ni(CNS)_2$ wird mit grüner Farbe gelöst; Schwefel und Phosphor lösen sich nicht. Stärke gibt eine klare Lsg., welche in der Wärme beweglich, beim Abkühlen aber

in eine gallertartige, zähflüssige oder starre Masse übergeht, falls die Konzentration erheblich war; die Lsgg. werden durch eine Formamid-Jodlösung blau gefärbt, die Farbe geht jedoch bald in braun bis hellgelb über. Salze schwacher Basen werden angegriffen z. B. $BiCl_3$, $SbCl_3$ welche Fällungen basischer Salze ergeben indem eine Amidolyse eintritt. Mit HCl, HBr, HJ bilden sich feste Amidate (vgl. RÖHLER, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 428; C. 1910. II. 274). Einleiten von HBr in eine Suspension von Formamid in Bzl. ergab die feste Verb. $HBr(HCONH_2)_2$.

Dem Formamid kommt eine enorme Dissoziationskraft zu, deren Beweis hauptsächlich durch die osmotische Methode erbracht wurde, da die elektrische nicht ganz genaue Daten zu liefern schien. Für die nachfolgenden Bestimmungen diente ein durch Ausfrierenlassen und Dest. im Vakuum gereinigtes Formamid, F. 1,60—1,65°; spezifische Leitfähigkeit $7{,}5 \times 10^{-4}$ bei 25°.

Die molekulare Gefrierpunktsdepression (K) des Formamids ist mit den Stoffen: *Harnstoff*, $CO(NH_2)_2$-(*35,4*); *d-Weinsäurediäthylester*, $(CHOH \cdot COOC_2H_5)_2$-(*32,0*); *as-Diäthylsulfit*, $C_2H_5SO_2OC_2H_5$-(*33,3*); *Äthylacetat*, $CH_3 \cdot COOC_2H_5$-(*34,3*); *Mesityloxyd* $(CH_3)_2C{=}CH \cdot CO \cdot CH_3$-(*35,6*), und *p-Nitranilin*, $C_6H_4NO_2 \cdot NH_2$-(*35,4*), zu 35,0 als Mittelwert bestimmt worden, woraus sich die latente Schmelzwärme nach der VAN'T HOFFschen Gleichung: $K = \frac{0{,}02\ T^2}{L}$ zu 43,1 Calorien berechnet.

Zwecks Best. der dissoziierenden Kraft des Formamids u. des Vergleichs mit W. als Lösungsmittel wurden folgende Stoffe kryoskopisch untersucht: 1. Salze: KJ; *Tetraäthylammoniumjodid; Tetraäthylammoniumnitrat; Trimethylsulfoniumjodid; Diäthylammoniumchlorid; Diäthylammoniumnitrat; Diisoamylammoniumchlorid; Monoisoamylammoniumchlorid.* 2. Säuren: HBr; *Tribromessigsäure*, *Kakodylsäure* und *Borsäure.* 3. Basen: *Diisobutylamin.* 4. Neutrale Stoffe: *Stärke*, *Casein.*

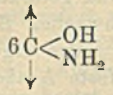
Für die untersuchten Salze hat der Vf. z. B. folgende Dissoziationsgrade ermittelt (v Verdünnung; α Dissoziationsgrad):

	v	α		v	α
Tetraäthylammoniumchlorid .	15	0,92	Diäthylammoniumchlorid . .	17	0,92
KJ	14	0,92	Diisoamylammoniumchlorid. .	56	0,93
Tetraäthylammoniumnitrat .	15,5	0,87	Diäthylammoniumnitrat . . .	11	0,97
Trimethylsulfoniumjodid . .	19,0	0,90	Monoisoamylammoniumchlorid	17	0,78

Der Vergleich der Dissoziationsgrade der binären Salze in W. und Formamid führte zu dem Ergebnis, daß in konzentrierteren Lsgg. das Formamid dem W. überlegen ist, während mit steigender Verdünnung (100—200 l) der Dissoziationsgrad in beiden Solvenzien nahezu gleich wird, was am Tetraäthylammoniumjodid und KJ auch nach der elektrischen Methode dargetan ist. Bei allen untersuchten Salzen tritt eine weitgehende Ionenspaltung, zu etwa 80—90%, schon bei relativ großen Konzentrationen auf (3,6 l), steigt langsam an und strebt wie in wss. Lsgg. einem Grenzwert ($\alpha = 1{,}00$) zu. Borsäure und Kakodylsäure sind auch in Formamid sehr wenig dissoziiert; Tribromessigsäure ist nur ein schwacher Elektrolyt (Dissoziationsgrad 0,22 bei 7,7 l) und bezüglich der Ionenspaltung dieser Säure verhält sich das Formamid ähnlich wie HCN und H_2SO_4. Der Dissoziationsgrad der HBr schwankt zwischen 52—76%, fällt aber rapide mit der Verdünnung ($v = 2{,}6$—$5{,}8$; $\alpha = 0{,}76$—$0{,}52$); in der Lsg. wird eine stabile Verbindung der HBr mit Formamid angenommen (s. o.), deren wahre Molekulargröße event. $(2HCONH_2 \cdot HBr)_x$ ist und welche in Stufen sich abdissoziiert, oder beim Verdünnen sich umsetzt. Von den untersuchten Basen erscheint das Diisobutylamin teilweise assoziiert und p-Nitranilin in normalen Molekeln.

Unter der Annahme des Assoziationsfaktors 6 für das Formamid (vgl. WALDEN,

Ztschr. f. physik. Ch. **75**. 574; C. **1911**. I. 777) wird demselben die ringförmige Konfiguration (siehe nebenstehend) zugeschrieben. Mit Leitfähigkeitswasser u. Methylalkohol gewaschene und im Vakuum bei 100° getrocknete lösliche Stärke, ergab das Molekulargewicht 645, was auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_4$ deutet; $[\alpha]_D^{18} = +187°$, stimmt mit demjenigen in W. überein. Mit A. und Bzl. gewaschenes Casein ergab die Molekulargröße 400; $[\alpha]_D^{18} = -88°$; wurde das Casein ebenso wie die Stärke gereinigt, so erwies es sich zu wenig l. und aus diesem Grunde ist von einer Unters. Abstand genommen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1911**. 1055—82. 1/9. [4/10.] 1911. Riga. Phys.-chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) FISCHER.



G. Calcagni und **L. Bernardini**, *Basizität organischer Säuren, die Alkoholhydroxyle enthalten.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 261; C. **1911**. II. 1914.) Die Arbeit bringt Tabellen über die spezifischen Leitfähigkeiten von *Äpfelsäure* + NH_3, *Weinsäure* + NH_3 und *Citronensäure* + NH_3. Alle diese SS. lassen sich sehr gut mit Phenolphthalein und KOH titrieren. Die Neutralisationskurven der SS. zeigen so viele Knicke, als sich Carboxyle im Molekül finden. Die Hydroxyle treten in der Neutralisationskurve weiter gar nicht hervor, womit aber nicht ausgeschlossen ist, daß sich der alkoh. H wie der H eines Carboxyls verhalten kann. Über die Wirkungsweise der alkoh. Hydroxyle sind daher noch weitere Unterss. abzuwarten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 309 bis 312. 1/10. 1911.) ROTH-Cöthen.

N. Zelinsky, **A. Annenkow** und **I. Kulikow**, *Über ein einfaches und bequemes Verfahren zur Darstellung der freien Ester der Aminosäuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1091—1101. — C. **1911**. II. 1318.) FRÖHLICH.

Emil Abderhalden und **Paul Hirsch**, *Darstellung von Jodfettsäureverbindungen. Verhalten einiger derselben im tierischen Organismus.* Vff. stellten eine Anzahl von Jodfettsäure-Aminosäureverbb. dar u. untersuchten ihr Verhalten im menschlichen und tierischen Organismus, und zwar prüften sie speziell die Ausscheidung des Jods nach Zufuhr der Präparate per os. Das in Form von Dijodelaidinsäure zugeführte Jod wurde langsam, aber vollständig ausgeschieden. Die Resorption des Präparates war eine vollständige. Das Jod des Dijodelaidylglycins war nach 10 Tagen erst zur Hälfte ausgeschieden. Die Resorption war eine vollständige; dagegen wurde der Äthylester dieser Verb. viel schlechter resorbiert. Der größte Teil des Jods fand sich im Kot. Der resorbierte Anteil wurde im allgemeinen außerordentlich langsam ausgeschieden. Das Dijod-l-tyrosin wurde auch schlecht resorbiert. Das gleiche gilt vom Dijodelaidyldijod-l-tyrosin. Bedeutend besser wurde der Dijodbrassidinsäureäthylester, das sogen. *Lipojodin*, resorbiert.

Jodacetylglycin, $C_4H_6O_3NJ$. Aus Glykokoll und Jodacetylchlorid in Ggw. von Natronlauge bei niederer Temp. (Eiskühlung). Beginnt bei 142° zu schmelzen, ist bei 160° klar geschmolzen; bei 165° zers. unter Jodabgabe; sll. in A. u. Aceton, ll. in W., Essigäther, aus dem es umkrystallisiert wird, und Ä., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe. — *dl-α-Jodpropionylglycin*, $C_5H_8O_3NJ$. Aus Glykokoll und Jodpropionylchlorid in Ggw. von Natronlauge. Krystalle. Beginnt bei 60° zu schmelzen, ist bei 80° geschmolzen und zers. sich bei 135° unter Jodabgabe; sll. in W., ll. in Essigäther und Aceton, l. in A. swl. in Ä., unl. in PAe. Der *Äthylester* dieser Verb., $C_7H_{12}O_3NJ$, wurde aus Glykokollester und α-Jodpropionylchlorid in Chlf. dargestellt. Nädelchen aus der mit PAe. versetzten Lsg. in Ä. Sintert bei 45°,

ist bei 60° geschmolzen und gibt bei 225° Jod ab; sll. in W., unl. in PAe. — *dl-α-Jodpropionyl-dl-alanin*, $C_6H_{10}O_3NJ$. Aus Alanin und α-Jodpropionylchlorid in Ggw. von Natronlauge. Nädelchen. Beginnt bei 180° zu schmelzen, ist bei 190° geschmolzen und zers. sich unter Jodabgabe bei 194°, ll. in A., l. in Essigäther, zwl. in W., swl. in Ä. und Chlf., unl. in Petroläther. Der *Äthylester* dieser Verb. wurde aus Alaninester und α-Jodpropionylchlorid in Chlf. dargestellt. Gelbe Nädelchen. Beginnt bei 52° zu schmelzen, ist bei 60° geschmolzen und zers. sich bei 234° unter Jodabgabe. — *Dijodelaidylchlorid*, $C_{17}H_{33}J_2COCl$. Aus Dijodelaidinsäure und Thionylchlorid. Braunrot.

Von **Guggenheim** wurden folgende Verbb. dargestellt: *Dijodelaidylglycin*, $C_{20}H_{37}O_3NJ_2$. Aus Glykokoll und in Ä. gel. Dijodelaidylchlorid in Ggw. von Natronlauge. Amorphe, farblose Substanz, die sich am Licht gelblich färbt. F. 57°; ll. in Ä., Chlf. und h. A., wl. in k. A. — *Dijodelaidylalanin*, $C_{21}H_{33}O_3NJ_2$. Aus Alanin und Dijodelaidylchlorid in Ggw. von Natronlauge. F. 64°; wl. in k. A., ll. in w. A., Ä. und Chlf.; $\alpha_D^{20} = -4{,}9°$ (0,4020 g Substanz in A. zu 6,8254 g Gesamtgewicht gel.). — *Dijodelaidyldijodtyrosin*, $C_{27}H_{41}O_4NJ_4$. Aus Dijodtyrosin und in Ä. gel. Dijodelaidylchlorid in Ggw. von Natronlauge. Sintert bei 92°, schmilzt bei 170°; l. in w. A., wl. in Ä. und verd. Alkalien, unl. in verd. SS.

Dijodelaidylglycinäthylester, $C_{22}H_{41}O_3NJ_2$. Aus Glycinester und Dijodelaidylchlorid in Chlf. Krystalle aus 96%ig. A. F. 82°. — *Jodbehenylchlorid*. $C_{21}H_{42}JCOCl$. Aus Jodbehensäure und Thionylchlorid mit nachfolgendem Erwärmen auf 50°. — *Jodbehenylglycin*, $C_{24}H_{46}O_3NJ$. Aus Jodbehenylchlorid und Glycinester in Chlf. mit nachfolgender Verseifung des Kupplungsprod. durch n. NaOH. Amorphe, schwach gelbe, fettige M. F. 70°. Bei 170—180° Zers. In W. und PAe. unl., in den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sll. — *Dijodbrassidinsäureäthylester*, $C_{24}H_{46}O_2J_2$. Sintert bei 32° und ist bei 40° geschmolzen. Zwischen 220 u. 230° gibt es das Jod ab. — Bei den Jodbestimmungen ergab sich, daß die Methode von WINTERSTEIN u. HERZFELD (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 49; C. **1910**. I. 473) zu hohe Jodwerte liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 38—56. 26/10. [17/8.] 1911. Berlin. Physiol. Inst. der tierärztlichen Hochschule.) KEMPE.

Emil Abderhalden und **Karl Kautzsch**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von methylierten Polypeptiden. Betain des Diglycylglycins.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **72**. 44; C. **1911**. II. 604.) Vf. stellten das *Trimethyldiglycylglycin* oder *Diglycylglycinbetain:*

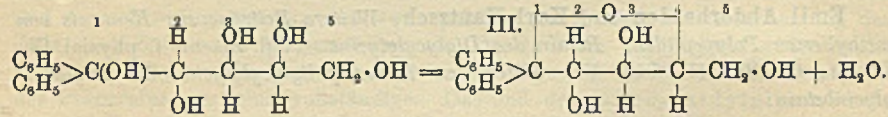
$$(CH_3)_3\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH, \text{ resp.:}$$

$$(CH_3)_3\cdot \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{N}}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO$$

dar, indem sie 6 g Chloracetylglycylglycin mit 60 ccm Methylalkohol, der reichlich 2 g Trimethylamin gel. enthielt, im Rohr 6 Stdn. im Wasserbade erhitzten. Die Verb. wurde als Platinsalz, $(C_9H_{17}O_4N_3)_2\cdot H_2PtCl_6$, isoliert. Orangefarbige, mkr Tafeln oder Prismen; F. gegen 181° (korr.); unl. in A. und Ä., sll. in W. — Die durch Zerlegung des Platinsalzes mit H_2S erhaltene wss. Lsg. des Hydrochlorids des Diglycylglycinbetains gab mit A., mit Goldchlorid-, mit Cadmiumchlorid- und mit Zinkkaliumchloridlsg. keine Fällung. Bei der Hydrolyse mit konz. HCl wurde Betain und Glykokoll erhalten. Damit ergibt sich die Möglichkeit, betainartige Verbb. bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern aufzufinden. — Durch Veresterung des Diglycylglycinbetainhydrochlorids mit A. und HCl wurde der *Diglycylglycinbetainäthylester* dargestellt, der als Platinsalz, $(C_{11}H_{22}N_3O_4Cl)_2PtCl_4$, isoliert wurde. Das Salz bildet hellorangegelbe Plättchen. — Durch Veresterung des Platinsalzes des Diglycylglycinbetains mit Methylalkohol und HCl wurde das Platinsalz des

Diglycylglycinbetainmethylesters, $(C_{10}H_{20}N_3O_4Cl)_2PtCl_4$, dargestellt; gelbe Nädelchen aus Methylalkohol; F. 215,5—216,5° (korr.) unter Zers.; l. in W., swl. in Methylalkohol, unl. in Ä. — Verss., noch andere Betainderivate von Polypeptiden zu erhalten, verliefen erfolglos. So trat z. B. beim Vers., Chloracetylalanin mit Trimethylamin zur Rk. zu bringen, Spaltung ein. Es ließ sich Betain isolieren. Ein ähnliches Resultat wurde bei Einw. von Trimethylamin auf Chloracetyl-l-tyrosin erhalten. Beim Vers., Glycylglycin mit Methyljodid zu methylieren, bildete sich gleichfalls Betain. — Bei der Hydrolyse des Trimethyl-dl-leucylglycins (vgl. l. c.) durch 2-stdg. Kochen mit HCl wurde ein großer Teil von unverändertem Trimethyl-dl-leucylglycin wiedergewonnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 19—29. 26/10. [15/8.] 1911. Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) KEMPE.

C. Paal und **Max Kinscher**, *Synthese 1,1-diarylsubstituierter Arabite.* Vff. haben die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2827; C. **1906**. II. 1183) mitgeteilten Verss. auch auf ein Pentosederivat, die l-Arabinose, ausgedehnt, welche in die l-Arabonsäure, bezw. in deren Lacton übergeführt wurde. Letzteres verwandelte man in seine Triacylverb. (I.), die dann mit Phenylmagnesiumbromid beim Zerlegen mit verd. Säure zum Diphenylmethylearbinol und 1,1-Diphenyl-l-arabit (II.) führt. Durch Einw. von p-Tolyl- und Benzylmagnesiumbromid entstehen die entsprechenden Prodd. — Beim Benzoylieren liefert der Diphenyl-l-arabit ein optisch-inaktives Tetrabenzoylderivat, welchem die Formel $HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ zugeschrieben werden muß, da tertiäre, mit aromatischen Resten verbundene Carbinole nur schwer acylierbar sind. — Oxydation mit $KMnO_4$ führte zu Benzophenon u. einer aliphatischen Verb., die jedoch nicht im reinen Zustande isoliert werden konnte. Oxydiert man mit $^1/_4$-n. HNO_3, so ergibt sich eine Verb. $C_{17}H_{18}O_4$, die aus dem Arabit durch Wasserabspaltung entstanden ist. Wie verd. HNO_3 verhalten sich auch verd. HCl und H_2SO_4. Über die Konstitution der Verb. gibt ihr Verhalten gegen die gebräuchlichen Aldehyd- und Ketonreagenzien und bei der Oxydation Aufschluß, auf Grund dessen man der Substanz die Formel eines 1,1-Diphenyl-2,3-dioxy-4-methyloltetrahydrofurans zuweisen muß. Die Bildung erfolgt nach:

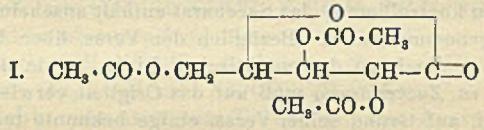


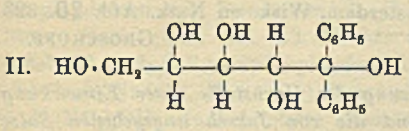
Bei der Oxydation bildet sich 1,1-Diphenyl-2,3,4-trioxytetrahydrofurancarbonsäure (IV.). Für die Umlagerungsfähigkeit dieser S. in die α-Ketonsäure spricht ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem sie ein dunkelrotes, öliges Hydrazon oder Osazon bildet.

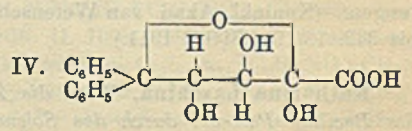
Die für die Verss. erforderliche *l-Arabinose* wurde durch Hydrolyse von Kirschgummi mit 4%ig. H_2SO_4 gewonnen; $[\alpha]_D^{18} = +103{,}6°$. Liefert bei der Oxydation mit Brom *l-Arabonsäure*, die durch Erwärmen in das bei 86—90° schm. *Lacton*, das in wss. Lsg. $[\alpha]_D = -67{,}4°$ zeigte. Durch 2-stünd. Erhitzen des Lactons mit Acetanhydrid bildet sich *Triacetyl-l-arabonsäurelacton* (I.); schwach gelblicher Gummi, der erst nach langem Aufbewahren, schnell beim Impfen, Krystalle abscheidet; große, wasserklare, flächenreiche, prismatische Krystalle; F. 52—54°; ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl.; wl. in Ä.; swl. in W.; unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{18,5} = -60{,}45°$ (1,3505 g in 71,316 g Bzl.). — *1,1-Diphenyl-l-arabit* (II.), aus Acetolacton und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid beim Zers. mit Eis u. verd. H_2SO_4; kleine, weiße, flache, konzentrisch gruppierte Nadeln aus h. W.; F. 171°; ll. in h. A.; mäßig l. in Essigester, Aceton, h. W.; wl. in k. W.; swl. in Ä., Chlf., Bzl.; unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} =$

+85,6° (0,163 g in 40,1048 g W.). Wird Diphenylarabit in Acetonlsg. mit wss. $KMnO_4$ oxydiert, so läßt sich neben Benzophenon *Mesoweinsäure* (?) isolieren. — *2,3,4,5-Tetrabenzoyl-1,1-diphenylarabit* (Formel s. o.). Durch Erhitzen des Diphenylarabits mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 120—130°, oder besser durch Behandeln mit Benzoylchlorid u. NaOH; weiße, seidenglänzende Nadeln aus Bzl.-PAe. und absol. A.; F. 181—182°; unl. in W. u. PAe.; wl. in Ä. und A.; leichter in Eg., Chlf., Bzl., Pyridin; sll. in Aceton; optisch-inaktiv. Die Verb. ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig; $KMnO_4$ greift in Acetonlsg. fast garnicht an; beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 140° erfolgt zum Teil Umsatz in Benzoesäure und Benzophenon, während der aliphatische Komplex weitgehend oxydiert wird.

Anhydro-1,1-diphenylarabit (*1,1-Diphenyl-2,3-dioxy-4-methyloltetrahydrofuran*) (III.), durch $^1/_2$-stündiges Kochen von Diphenylarabit in stark verdünnter HNO_3, HCl oder H_2SO_4; wasserklare, große, dünne Tafeln aus W.; F. 172—174°; ll. in Aceton und Pyridin; mäßig l. in k. A., Eg.; wl. in Ä., W., h. Bzl. und Chlf.; so gut wie unl. in PAe. Unl. in Alkalien; die wss. Lsg. reagiert neutral. Im Gegensatz zum rechtsdrehenden Diphenylarabit ist die Anhydroverb. stark linksdrehend; $[\alpha]_D^8 = -114{,}8°$ (0,2923 g in 21,0177 g Aceton). — Bei Zimmertemp. wird die Anhydroverb. von $KMnO_4$ in W. nicht angegriffen. In der Wärme bildet sich außer wenig Benzophenon, *1,1-Diphenyl-2,3,4-trioxytetrahydrofuran-4-carbonsäure* (*Diphenylaldoerythrosecarbonsäure*) (IV.) nicht ganz rein; derbe, kurze, zu Warzen gruppierte Nädelchen aus wss. A.; beginnt bei 111° zu sintern und ist bei 117° geschm.; ll. in A. und Aceton; wl. in h. W. Die S. zeigt im Gegensatz zur stark linksdrehenden Anhydroverb. eine noch stärkere Rechtsdrehung; $[\alpha]_D^{17} = +201{,}7°$ (0,2039 g in 15,61 g absol. A.). — Ag-Salz, weiß, flockig, leicht zers. — Ca- und Ba-Salz, l. in W., ersteres kleine Nadeln. — Zn-Salz, weiß, amorph.







1,1-Di-p-tolyl-l-arabit, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, wie Diphenylarabit gewonnen; kleine, drusenförmig gruppierte, glasglänzende, farblose, flache Prismen aus sd. W.; F. 186—187°; besitzt schwachen, angenehm aromatischen Geruch; nicht unzersetzt flüchtig; swl. in k., leichter in sd. W.; wl. in k. A. und sd. Bzl.; ll. in Aceton u. sd. A.; fast unl. in Chlf.; $[\alpha]_D^{18} = +71{,}62°$ (0,1827 g in 33,088 g absol. A.). — *1,1-Dibenzyl-l-arabit*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$; flache, durchsichtige Nadeln aus h. W.; F. 156—157°; Löslichkeit ähnlich wie beim p-Ditolylarabit; $[\alpha]_D^{19} = +31{,}5°$ (0,1397 g in 51,946 g W.). — Zum Schluß geben Vff. eine tabellarische Übersicht der Drehungsvermögen der untersuchten Verbb. Bemerkenswert ist die starke Erhöhung der Aktivität der drei substituierten l-Arabite im Vergleich zum l-Arabit; von den drei Derivaten zeigt der Dibenzylarabit nur halb so große Drehung wie die beiden anderen. Auch die optischen Verhältnisse beim Diphenylarabit, seiner Anhydroverb. und der Diphenylaldoerythrosecarbonsäure sind bemerkenswert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3543—55. 9/12. [28/11.] 1911. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

F. Schwers, *Über die Dichte des flüssigen Zuckers und seiner wässerigen Lösungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 225—38. 1/12. 1911. — C. **1911**. II. 855.)
HENLE.

P. J. H. van Ginneken, *Zuckerlösungen und Kalk.* Vf. diskutiert das Experimentierverf. in der Zuckerindustrie, zeigt, daß eine Reihe ungelöster Fragen vorhanden sind, welche eine mehr wissenschaftliche Unters. erforderlich machen, bespricht auf phasentheoretischer Grundlage die bei Kalk u. kalkhaltigen Zuckerlsgg. zu erwartenden Erscheinungen und teilt einige Verss. über Gleichgewichte im ternären System Kalk-Zucker-Wasser bei 80° mit. Da sich das Gleichgewicht zwischen dem Tricalciumsaccharat und den drei Komponenten nur langsam einstellt, so ist das System eigentlich als pseudoquaternär anzusehen. Schließt man die B. von Molekülen des Tricalciumsaccharats (auch innerhalb der Lsg.) aus, so muß im Gleichgewichtsdiagramm eine Linie für die Löslichkeit von Kalkhydrat in Zuckerlsgg. verschiedener Konzentration auftreten; schließt man die Ggw. von freiem Kalk aus, so hat man eine Löslichkeitslinie für das Tricalciumsaccharat, die wahrscheinlich bei höheren CaO-Konzentrationen als die erste Linie gelegen ist; stellt sich das Gleichgewicht zwischen der Lsg., festem Kalkhydrat u. festem Saccharat schneller als das innere Gleichgewicht in der Lsg. ein, so hat man eine eutektische Linie, bei welcher diese beiden Stoffe als Bodenkörper mit Zuckerlsg. im Gleichgewicht sind, und welche bei noch etwas höheren CaO-Konzentrationen als die beiden anderen Linien liegt; stellt sich dagegen das innere Gleichgewicht zwischen Kalkhydrat und Saccharat in der Lsg. schneller als das zwischen den Phasen ein, so erhält man eine Lösungslinie, welche zwischen den anderen Linien liegt und durch einen Knick in zwei Teile (Gleichgewicht mit Kalkhydrat, bezw. Saccharat; der Knickpunkt liegt auf der eutektischen Linie) getrennt ist. Die Restmethode von SCHREINEMAKERS erwies sich nicht als genau genug, um die Zus. des Tricalciumsaccharats zu kontrollieren; das Saccharat enthält anscheinend weniger Kalk, als gewöhnlich angenommen wird. Bezüglich der Verss. über die *Ausfällung von Tricalciumsaccharat* u. die Lage der eutektischen Linie, sowie der Linie der *Auflösbarkeit von Kalk in Zuckerlösung* muß auf das Original verwiesen werden. Zum Schluß diskutiert Vf. auf Grund seiner Verss. einige bekannte technische Beobachtungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **20**. 323 bis 342. 13/10. [30/9.*] 1911.)
GROSCHUFF.

Katharina Laschina, *Wird die Zersetzung des Harnstoffs unter Einwirkung des Bacillus Pasteuri durch das Solenoid und die von Jaksch angegebenen Salze begünstigt?* 20 ccm einer 2%ig. Harnstofflsg. wurden mit $^1/_2$ ccm einer Fleischbouillon-Harnstoffkultur des Bacillus Pasteuri versetzt, geschüttelt u. die Mischung 24 Stunden lang im Saccharimeter bei 37—38° sich selbst überlassen; andere Mischungen wurden unter sonst gleichen Bedingungen in ein Solenoid gebracht und der Einw. elektromagnetischer Ströme unterworfen. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Menge unzersetzten Harnstoffs quantitativ bestimmt. Eine Begünstigung der Harnstoffzers. durch das Solenoid ließ sich nicht feststellen, auch dann nicht, wenn der Kulturlsg. $MgSO_4$ u. K_2HPO_4 zugesetzt wurde. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN] Physiol. Abt. **1911**. 260—72. Zürich. Physiol. Inst.)
HENLE.

A. F. Holleman, *Zweierlei Behandlungsweise des Problems von der Substitution im Benzolkern.* Ausführliche Darlegung, wie die im Titel genannte Frage von dem Vf. in seinem Buche: „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern", und von OBERMILLER in dessen Broschüre: „Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern" in ganz verschiedener Art behandelt wird. Zugleich

Antwort an Herren Obermiller (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3179; C. **1911**. II. 1855). Der Inhalt der Abhandlung kann in einem kurzen Referat nicht wiedergegeben werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3556—62. 9/12. [23/11.] 1911. Amsterdam.) Bloch.

Ph. Kohnstamm und **J. Chr. Reeders**, *Über Kondensationserscheinungen bei Mischungen von Kohlensäure und Nitrobenzol in Verbindung mit doppelter retrograder Kondensation.* Das System Kohlensäure-Nitrobenzol zeigt ein ähnliches Verhalten wie das System Kohlensäure-Urethan (Vff., Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **15**. 161; C. **1910**. II. 127). Die doppelte retrograde Kondensation liegt ebenfalls bei so geringen Nitrobenzolkonzentrationen, daß die Beobachtung unsicher wird. Vff. teilen Dreiphasendruckmessungen im Cailletetschen Rohr für Gemische von 0,22—47,6% Nitrobenzol mit. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **20**. 359—67. 13/10. [30/9.*] 1911.) Groschuff.

R. Ciusa und **L. Vecchiotti**, *Über die Additionsprodukte der Trinitrobenzolderivate mit einigen aromatischen, stickstoffhaltigen Substanzen.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 803; C. **1911**. II. 865; vgl. auch Ciusa u. Agostinelli, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 409; C. **1907**. I. 1537.) a) Verbb. mit Pikrylchlorid. Neu beschrieben, bezw. zum ersten Male analysiert werden Additionsprodd. des *Pikrylchlorids* und *α) Piperonalphenylhydrazon*, $CH_2O_2C_6H_3CH : NNHC_6H_5, 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, fast schwarze Nadeln, F. 123°; *β) Anisalphenylhydrazon*, $CH_3OC_6H_4CH : N_2HC_6H_5, 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, F. 92°; *γ) p-Nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds*, $C_6H_5CH : N_2HC_6H_4(NO_2), 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, aus konz., sd., alkoh. Lsgg. der Bestandteile, rote Nädelchen, F. 132°; *δ) Benzalmethylphenylhydrazon*, $C_6H_5CH : N_2(CH_3)C_6H_5, 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, dunkelrote Nadeln, F. 65°; *ε) Cinnamalphenylhydrazon*, $C_6H_5CH : CHCH : N_2HC_6H_5, 2C_6H_2(NO_2)_3Cl$, F. 122—123°, statt, wie früher irrtümlich angegeben, 112—113°; *ζ) m-Nitrobenzalphenylhydrazon*, $NO_2C_6H_4CH : N_2HC_6H_5, C_6H_2(NO_2)_3Cl$, dunkelrote Nadeln, F. 98°; *η) Piperonalmethylphenylhydrazon*, $CH_2O_2C_6H_3CH : NN(CH_3)C_6H_5C_6H_2(NO_2)_3Cl$, schwarze Nadeln, F. 115°. — b) Verbb. mit anderen Trinitrobenzolderivaten. *α) Benzalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $C_6H_5CH : N_2HC_6H_5, 2C_6H_3(NO_2)_3$, bereits von Ciusa (Gazz. chim. ital. **36**. II. 94; C. **1906**. II. 1053) beschrieben, dunkelrote Nadeln, F. 134°; *β) Benzalphenylhydrazon mit Trinitrotoluol*, $C_{13}H_{12}N_2, 2C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, dunkelrote Nadeln, F. 84°; *γ) Benzalphenylhydrazon mit Trinitrophenol*, $C_{13}H_{12}N_2, 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelviolette Nadeln, F. 117°; *δ) o-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $NO_2C_6H_4CH : N_2HC_6H_5, C_6H_3(NO_2)_3$, dunkelrote Nadeln, F. 132°; *ε) Benzal-p-tolylphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $C_6H_5CH : N_2HC_6H_4 \cdot CH_3, 2C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze Schuppen, F. 142°; *ζ) Cinnamalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $C_{15}H_{14}N_2, 2C_6H_3(NO_2)_3$, braunrote Nadeln, F. 167°; *η) m-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $(NO_2)C_6H_4CH : N_2HC_6H_5, C_6H_3(NO_2)_3$, dunkelrote Nadeln, F. 136°; *ϑ) m-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Trinitrophenol*, $C_{13}H_{11}O_2N_3, C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, dunkelrote Nädelchen, F. 118°; *ι) m-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Trinitrotoluol*, $C_{13}H_{11}O_2N_3, C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, rote Nadeln, F. 105—106°; *κ) p-Nitrobenzalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $C_{13}H_{11}O_2N_3, C_6H_3(NO_2)_2$, dunkelrote Schuppen, F. 144°; *λ) Anisalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $CH_3O \cdot C_6H_4CH : N_2HC_6H_5, C_6H_3(NO_2)_3$, braunrote Nadeln, F. 113°; *μ) Piperonalphenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $CH_2O_2C_6H_3CH : N_2HC_6H_5C_6H_3(NO_2)_3$, fast schwarze Nadeln, F. 147°; *ν) Benzal-p-nitrophenylhydrazon mit Trinitrobenzol*, $C_6H_5CH : N_2HC_6H_4NO_2, C_6H_3(NO_2)_3$, rote Nadeln, F. 164—165°. Ferner wurden noch dargestellt: *Benzalmethylphenylhydrazon mit Trinitrophenol*, ziemlich unbeständige Nadeln; *Piperonalmethylphenylhydrazon mit Trinitrophenol*, braune Nadeln, sich im Exsiccator zers.; *m-Nitrobenzalmethyl-*

phenylhydrazon mit Trinitrophenol, braune Nadeln, beim Waschen mit A. sich zers., sowie *m-Nitrobenzalmethylhydrazon mit Pikrylchlorid*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 377—83. 15/10. 1911. Bologna. Allgem. chemisches Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. van Erp, *Über die Einwirkung von Brom auf 4-Nitrosophenol, 2,6-Dibrom-4-nitrosophenol und 6-Nitrosokresol-3*. Bei Einw. von überschüssigem Brom auf *4-Nitrosophenol* in alkoh. oder wss. Lsg. bei niedriger Temp. wurden als Hauptreaktionsprodd. 2,4,6-Tribromphenol, HNO_3 und HBr erhalten. Die Rk. scheint in der Hauptsache im Sinne der Gleichung:

$$ON \cdot C_6H_4 \cdot OH + 8Br + 2H_2O = C_6H_2Br_3 \cdot OH + HNO_3 + 5HBr$$

zu verlaufen; als Nebenprodd. bildeten sich 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, 2,6-Dibrom-4-nitrophenol und 2,6-Dibromchinon. — Bei Einw. von überschüssigem Br auf *2,6-Dibrom-4-nitrosophenol* in alkoh. Lsg. entstand als Hauptreaktionsprod. gleichfalls 2,4,6-Tribromphenol; Hauptprod. der Rk. zwischen überschüssigem Br und *6-Nitrosokresol-3*, $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^3(NO)^6$, in alkoh. Lsg. war 2,4,6-Tribromkresol-3.

2,6-Dibrom-4-nitrosophenol wurde außer durch Bromierung von 4-Nitrosophenol auch durch Oximierung von 2,6-Dibromchinon erhalten. Die beiden so gewonnenen Prodd. erwiesen sich als identisch; ihr Zers.-Punkt lag, abweichend von der Angabe KEHRMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 3318; C. **89**. I. 94), bei 176°. — *2,4,6-Tribromphenol* löst sich in Eg. zu einer gut krystallisierenden Additionsverb. von der Zus. $C_6H_3OBr_3 + C_2H_4O_2$; Acetylierung des 2,4,6-Tribromphenols ergibt *2,4,6-Tribromphenylacetat*, $C_6H_2Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Rhomben, F. 84°, ll. in Ä., Bzl., zl. in A. — Auch *2,4,6-Trichlorphenol* gibt mit Eg. eine in Nadeln krystallisierende Additionsverb. von der Zus. $C_6H_3OCl_3 + C_2H_4O_2$; ebenso verhält sich *2,4,6-Tribromkresol-3*, welches aus Eg. in Nadeln von der Zus. $C_7H_5OBr_3 + C_2H_4O_2$ krystallisiert. — Benzoylierung des 2,4,6-Tribromkresols-3 gibt *2,4,6-Tribrom-3-kresylbenzoat*, $CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Plättchen aus Eg., F. 87°, ll. in Bzl., Ä., wl. in A.

Durch Reduktion von 2,6-Dibromchinon mittels SO_2 in wss. Lösung wurde *2,6-Dibromhydrochinon*, $C_6H_2Br_2(OH)_2$, dargestellt; es krystallisiert aus sd. Toluol in farblosen Nadeln u. Polyedern vom F. 162° und ist zll. in h. W., ll. in Ä., wl. in Bzl., Chlf. — Diacetat, $C_{10}H_8O_4Br_2$, farblose Prismen aus A., F. 116,5°, wl. in A., Ä., ll. in Chlf. — Dibenzoat, $C_{20}H_{12}O_4Br_2$, farblose Platten aus A., F. 136°, wl. in A., l. in Bzl., Chlf. — Mit $1^1/_2$ Mol. Anilin reagiert *2,6-Dibromchinon* in alkoh. Lsg. unter B. eines *Dianilinobromchinons*, $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, olivenfarbige Nadeln aus sd. Toluol, F. oberhalb 300°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 270—304. 1/12. 1911. Harlem.) HENLE.

M. C. de Leeuw, *Über einige dem Diisopropylamin verwandte, sekundäre aromatische Amine*. Es werden Darst. und Eigenschaften der fünf sekundären Amine beschrieben, die man sich vom Diisopropylamin, $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$, abgeleitet denken kann dadurch, daß eine oder mehrere CH_3-Gruppen durch C_6H_5 ersetzt sind.

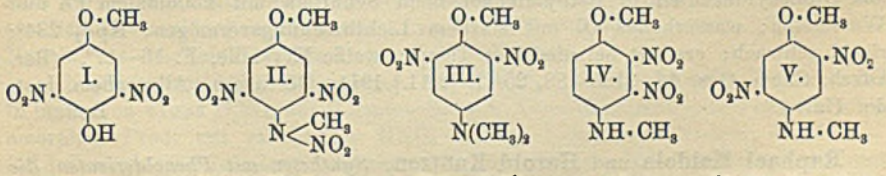
α-Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, reagiert mit Isopropyljodid bei 100° unter B. von *α-Phenyläthylisopropylamin*, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$, farblose Krystalle, F. —26°, $Kp._{20}$ ca. 92°, $D.^{14}_4$ 0,905, $n_D^{14} = 1{,}4996$. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 235,5°, zl. in sd. W., l. in A., Bzl. — Nitrit, $C_{11}H_{17}N \cdot HNO_3$, farblose Krystalle aus h. Essigester, F. 122°, l. in W., A., Bzl. — Nitrosamin, $C_{11}H_{16}ON_2$, gelbliche Fl., $Kp._{19}$ 162°, $D.^{15,7}_4$ 1,034, $n_D^{15,7} = 1{,}52657$. — Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 157,5°. — Mit *α*-Phenyläthylbromid reagiert *α*-Phenyläthylamin bei 100° unter B. von *Di-(α-phenyläthyl)-*

amin, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$, einer schon von BUSCH und LEEFHELM (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 1; C. **1908**. I. 628) beschriebenen Verb. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$, Nadeln, F. 202—203°.

Durch Erhitzen von Diphenylmethylamin, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2$, mit Isopropyljodid auf 100° erhält man *Diphenylmethylisopropylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$, farblose Krystalle, F. 11,5°, Kp.$_{25}$ 182°, D.$^{13}_4$ 1,001, $n_D^{13} = 1{,}56015$. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{19}N \cdot HCl + H_2O$, Krystalle aus W., F. 213—214°, l. in A., Bzl. — Nitrit, $C_{16}H_{19}N \cdot HNO_2$, kubische Krystalle aus Bzl., F. 107°. — Nitrosamin, $C_{16}H_{18}ON_2$, gelbliche Krystalle aus Lg., F. 82,5°. — Pikrat, $C_{16}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 189—190°. — Acetylderivat, $C_{16}H_{18}N(C_2H_3O)$, Krystalle aus h. Lg., F. 89,5°. — Durch Erhitzen von *α*-Phenyläthylamin mit Diphenylmethylbromid auf 100° erhält man *Diphenylmethyl-α-phenyläthylamin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$, farblose Fl., Kp.$_{10}$ 235°, D.$^{13,6}_4$ 1,06, $n_D^{13,6} = 1{,}59824$. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}N \cdot HCl$, Krystalle aus A., F. 232,5—234°. — Pikrat, $C_{21}H_{21}N \cdot C_6H_3O_7N_3 + C_6H_6$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 184,5° unter Zers. — Nitrosamin, $C_{21}H_{20}ON_2$, gelbliche Krystalle aus Lg., F. 80,5°.

Diphenylmethylamin und Diphenylmethylbromid reagieren bei 100° unter B. von *Di(diphenylmethyl)amin*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$, Krystalle aus absol. A., F. 143°, l. in A., Ä. — Chlorhydrat, $C_{26}H_{23}N \cdot HCl$, weiße Nadeln, F. 200—202° unter Zers., ll. in A., Bzl. — Pikrat, $C_{26}H_{23}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, aus Chlf.-Lsg. durch Lg. fällbar, F. 199°. — Additionsprod. mit Acetylchlorid, $C_{26}H_{23}N + C_2H_3OCl$, krystallinische M. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 239—69. 1/12. 1911. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Frédéric Reverdin und **Armand de Luc**, *Konstitution des Monomethyläthers des Dinitrohydrochinons von Weselsky und Benedikt. Darstellung einiger Methylderivate der Dinitro-p-anisidine.* REVERDIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 163; C. **1911**. I. 548) hat das bei 125° schm. Nitramin eines Dinitromethyl-p-anisidins beschrieben, das mit NaOH den Monomethyläther des Dinitrohydrochinons von WESELSKY u. BENEDIKT (Monatshefte f. Chemie **2**. 369; C. **81**. 630) gibt. Letzterer Äther entsteht nach WALTHER (Dissert., Basel 1904) bei der Methylierung des Dinitrohydrochinons mittels Dimethylsulfat und KOH; ihm wurde daher die Formel I. zugeschrieben. Die Vff. kommen auf experimentellem Wege zu dem gleichen Schlusse. Das dem obigen Nitramin entsprechende Dinitromethylanisidin gibt bei der Reduktion eine als m-Diamin charakterisierte Base; die Nitrogruppen der in Frage stehenden Dinitroverbb. müssen demnach die Stellungen 2,6 oder 3,5 einnehmen. — Durch Kochen einer methylalkoh. Lsg. des 2,6-Dinitro-p-anisidins (F. 212°) mit überschüssigem Dimethylsulfat wird das *2,6-Dinitrodimethyl-p-anisidin* (III.) erhalten. Gelborange Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 150°; unl. in k.



W. und Lg., l. in k. A., Essigsäure u. Bzl. Läßt man auf dieses Dinitrodimethylanisidin KNO_2 (D. 1,52) einwirken, so erhält man ein bei 139—140° schm. *Nitramin*, das aus A. in prismatischen, schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisiert, sich in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe löst und mit w. NaOH Methylamin abspaltet. Dieses Nitramin ist verschieden von dem oben erwähnten Nitramin von F. 125°; letzterem kommt daher die Formel II. zu und dementsprechend dem Di-

nitrohydrochinonmonomethyläther von WESELSKY und BENEDIKT die Formel I. — Die Methylierung des 3,5-Dinitro-p-anisidins ist bisher nicht gelungen. — 2,3- und 2,5-Dinitro-p-anisidin liefern bei der Methylierung mit Dimethylsulfat unter den obigen Bedingungen Monomethylderivate. — *2,3-Dinitromonomethyl-p-anisidin* (IV.). Rote Nadeln aus A., beginnt bei 150° zu schm., ist bei 156° völlig geschmolzen; unl. in W. und Lg., zl. in A., Essigsäure und Bzl. — *2,5-Dinitromonomethyl-p-anisidin* (V.). Dunkelrote Nadeln, F. 201—202°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 554—58. 21/10. 1910; Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 925—28. 20/10.—5/11. [28/9.] 1910; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32**. 343—46. 15/10. 1911. Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.)

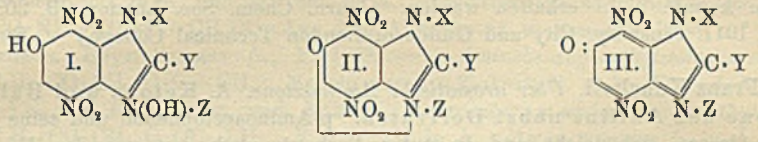
SCHMIDT.

W. Borsche und **J. Wollemann**, *Über 1,10-Diphenyldecan und ein Verfahren zur Darstellung ω,ω'-diarylierter Fettkohlenwasserstoffe.* Vff. haben gefunden, daß man das 1,10-Diphenyl-n-decan bequem und in guter Ausbeute erhält, wenn man 1,10-Diphenyldecandiondioxim zum Diamin reduziert, dieses durch trockene Dest. seines Phosphats unter vermindertem Druck in das Diäthylen verwandelt u. letzteres nach der PAALschen Methode in die gesättigte Verb. überführt. — *Sebacinsäurechlorid*, $COCl\cdot(CH_2)_8\cdot COCl$ (vergl. AUGER, Ann. Chim. et Phys. [6] **22**. 361; C. **91**. I. 620), B. aus Sebacinsäure und PCl_5 bei gelindem Erwärmen; $Kp._{16}$ 182°. Gibt mit Bzl. u. $AlCl_3$, zuletzt auf dem Wasserbade *ω-Benzoylnonylsäure*, $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$; Blättchen, aus A., F. 85—86°, und das *Diphenyldiketodecan*, $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot(CH_2)_8\cdot CO\cdot C_6H_5$; gelblichweiße Blättchen, aus verd. A., F. 91—92°. — Das Diketon gibt in w. A. mit Hydroxylaminchlorhydrat in W. + Na_2CO_3 bei Siedetemp. *1,10-Diphenyl-1,10-dioximinodecan*, $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot(CH_2)_8\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$; gelblichweiße Krystalle, aus verd. A., F. 120 bis 121°; scheint sich bei längerem Aufbewahren allmählich zu zers. — *1,10-Diphenyl-1,10-diaminodecan*, $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot(CH_2)_8\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_5$, B. aus dem Dioxim mit Na in sd. A.; farbloses Öl von charakteristischem Basengeruch; $Kp._{18}$ 260°; verändert sich bei Luftzutritt schnell durch CO_2-Absorption. *Diphenyldiaminodecandibenzoat*, $C_{36}H_{40}O_2N_2$, B. in Pyridin mit Benzoylchlorid; weißes Pulver, aus Eg., F. 198—199°. *Diphenyldicarbaminodecan*, Nädelchen, u. Mk., aus verd. A., F. 183—184°. — *1,10-Diphenyl-$\Delta^{1,9}$-dekadien*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, B. s. o.; Nadeln, aus A. oder Eg., F. 53°. Addiert in trocknem CS_2 2 Mol. Br unter B. von *1,10-Diphenyl-1,2,9,10-tetrabromdecan*, $C_{22}H_{26}Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot(CH_2)_6\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$; weiße Krystalle, aus A., F. 164—165°; wl. in sd. A. — *1,10-Diphenyl-1,10-dioxydecan*, $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_8\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, B. aus dem Diketon mit Na und A.; weiße Nädelchen, aus Lg., F. 70—72°; gibt beim Erhitzen mit Chlorzink und Behandeln des Destillats mit CS_2 und Br das oben beschriebene Tetrabromid. — *1,10-Diphenyl-n-decan*, $C_{22}H_{30} = C_6H_5\cdot(CH_2)_{10}\cdot C_6H_5$, B. aus Diphenyldekadien in Methylalkohol beim Schütteln mit kolloidalem Pd und Wasserstoff; wasserhelles Öl mit starkem Lichtbrechungsvermögen; $Kp._{12}$ 234°; riecht schwach; erstarrt bei niedriger Temp.; weiße Krystalle, F. 16—17°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3185—88. 25/11. [2/11.] 1911. Göttingen. Allg. chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Raphael Meldola und **Harold Kuntzen**, *Synthesen mit Phenolderivaten, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten.* Teil V. *Chinonimide, asymmetrische quaternäre Ammoniumverbindungen und asymmetrische Carbinole.* (Fortsetzung.) (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London **99**. 1283; C. **1911**. II. 553.) Eine eingehende Betrachtung aller Konstitutionsmöglichkeiten für die aus den Dinitrooxybenzimidazoliumhydroxyden (I.) hervorgehenden Anhydride ergibt keinen zwingenden Anlaß, von der früher angewandten p-chinoiden Formulierung (II., III.) abzugehen. Unter diesen beiden

Formeln dürfte II. wegen der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse des N^V in III. zunächst zu bevorzugen sein; in einem Anhang wird aber darauf hingewiesen, daß einer der Vff. aus dem Prod. der erschöpfenden Methylierung der Isopikraminsäure ein Chinonimid erhalten hat, dessen Konstitution vom Typus der Formel III., der mit den Oxytrialkylaminen verwandt ist, sein müßte. Aus den Eigenschaften weiterer Verbb. vom Typus I. folgt, daß ein saurer Substituent in X die Beständigkeit der Ammoniumsalze erhöht, während eine Vergrößerung des Gewichtes von Y die Umlagerung des Carbinols in die Ammoniumbase, bezw. das Chinonimid erleichtert.



Experimentelles. 4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-anisyl-2-methylbenzimidazol wird durch 3-stdg. Erhitzen mit CH_3J auf 125° in das entsprechende Imidazoliumjodid verwandelt, aus dem man beim Kochen mit verd. HCl und Neutralisieren mit NH_3 unter Austritt von W. das Chinonimid *4,7-Dinitro-1-p-anisyl-2,3-dimethyl-6-benzimidazolon*, $C_{16}H_{14}O_6N_4$, rotes Krystallpulver, erhält; letzteres gibt mit konz. alkoh. HCl *4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-anisyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumchlorid*, $C_{16}H_{15}O_6N_4Cl$, weiße Nadeln, durch W. leicht zers.; beim Auflösen in w. verd. NaOH und Fällen mit HCl entsteht *4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-anisyl-2,3-dimethyl-2-benzimidazolol*, $C_{16}H_{16}O_7N_4$, gelbbraunes Krystallpulver, das sich sehr leicht wieder in das rote Imidazolon verwandelt. — Analog entsteht *4,7-Dinitro-1-p-chlorphenyl-2,3-dimethyl-6-benzimidazolon*, $C_{15}H_{11}O_5N_4Cl$, gelbbraune Schuppen, zers. sich nicht bis 300°, und hieraus *4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-chlorphenyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumchlorid*, $C_{15}H_{12}O_5N_4Cl_2$, weißes Krystallpulver, gegen W. recht beständig, sowie *4,7-Dinitro-6-oxy-1-p-chlorphenyl-2,3-dimethyl-2-benzimidazolol*, $C_{15}H_{13}O_6N_4Cl$, gelbbraunes, nichtbasisches Krystallpulver, das beim Kochen mit W. oder A. in das basische Imidazolon zurückverwandelt wird.

2,3,5-Trinitro-4-propionylaminophenol, $C_9H_8O_8N_4$, aus Trinitroaminophenol und Propionsäureanhydrid beim Erhitzen auf dem Wasserbade, Aggregate von gelbbraunen Nadeln aus Eg., F. 178—179°, gibt beim Kochen mit Anilin in A. *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-äthylbenzimidazol*, $C_{15}H_{12}O_5N_4$, gelbbraune Tafeln aus A., F. 173° nach dem Undurchsichtigwerden bei 100°, das bei 3-stündigem Erhitzen mit CH_3J auf 120° *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-äthyl-3-methylbenzimidazoliumjodid*, $C_{16}H_{15}O_5N_4J$, rotbraune Schuppen, liefert; das Chlorid, $C_{16}H_{15}O_5N_4Cl$, entsteht aus dem Imidazolon und alkoh. HCl, weiße, durch W. leicht dissoziierbare Körner. — *4,7-Dinitro-1-phenyl-3-methyl-2-äthyl-6-benzimidazolon*, $C_{16}H_{14}O_5N_4$, aus dem Jodid beim Kochen mit verd. HCl u. Neutralisieren mit NH_3, rote Schuppen, zers. sich oberhalb 300°. — *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-3-methyl-2-äthyl-2-benzimidazolol*, $C_{16}H_{16}O_6N_4$, aus dem Imidazolon beim Auflösen in verd. NaOH und Fällen mit HCl, gelbbraune Nadeln, die sehr leicht in das Imidazolon übergehen.

Dinitromonovaleryl-p-aminophenol, $C_{11}H_{13}O_6N_3$, erhält man beim Nitrieren des in Ggw. von etwas H_2SO_4 aus p-Aminophenol u. Valeriansäureanhydrid entstehenden amorphen Prod. mit rauchender HNO_3 in Eg., gelbbraune Nadeln, F. 177°. — *2,3,5-Trinitro-1,4-diisovalerylaminophenol*, $C_{16}H_{20}O_9N_4$, aus Trinitroaminophenol und Isovaleriansäureanhydrid bei 1-stdg. Erhitzen oder beim Stehen in Ggw. von wenig H_2SO_4, gelbliche Nadeln aus A., F. 119°, gibt beim Erhitzen mit Anilin in A. *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-isobutylbenzimidazol*, $C_{17}H_{16}O_5N_4$, gelbbraune Schuppen aus A., F. 156°, das sich bei 120° in 3 Stdn. mit CH_3J zu *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-2-isobutyl-3-methylbenzimidazoliumjodid*, orangerote Nadeln, vereinigt; das Chlorid, $C_{18}H_{19}O_5N_4Cl$, entsteht aus dem Imidazolon u. alkoh. HCl, weiße Nadeln, die durch

W. zersetzt werden. — *4,7-Dinitro-1-phenyl-3-methyl-2-isobutyl-6-benzimidazolon*, $C_{18}H_{18}O_5N_4$, zers. sich oberhalb 300°, ist basisch. — *4,7-Dinitro-6-oxy-1-phenyl-3-methyl-2-isobutyl-2-benzimidazolol*, $C_{18}H_{20}O_6N_4$, gelbbraune Nadeln, die sich sehr leicht in die basische Form umwandeln.

4,7-Dinitro-1-benzyl-2,3-dimethyl-6-benzimidazolon, $C_{16}H_{14}O_5N_4$, rote Nadeln, F. 252—253° (Zers.), liefert mit alkoh. HCl das entsprechende Imidazoliumchlorid, $C_{16}H_{15}O_5N_4Cl$, gelbbräunliches Krystallpulver, F. 218°, das beim Erhitzen oder in Berührung mit W. schnell das rote Imidazolon zurückbildet; das Carbinol dieser Reihe konnte nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2034—45. Nov. 1911. Finsbury. City and Guilds of London Technical College.) FRANZ.

Franz Kunckell, *Über aromatische Aminoketone.* A. Ketone und Halogenketone des Anilins nebst Derivaten. p-Aminoacetophenon und seine Homologen lassen sich leicht und in guter Ausbeute nach dem von dem Vf. (DRP. 105199; C. **1900**. I. 240) beschriebenen Verf. darstellen. — *p-Acetylacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetanilid, Acetylbromid und $AlCl_3$ in CS_2. Nadeln aus W., F. 166—167°. — *p-Aminoacetophenon*, C_8H_9ON. Beim Kochen der Acetylverb. mit 20%ig. HCl. — *p-Acetaminopropiophenon*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetanilid, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Blaßgelbe Nadeln aus W., F. 161°; ll. in A. u. Ä., etwas weniger l. in W. — Wird die Rk. nicht genügend energisch durchgeführt, so entsteht das bei 98° schm. Acetylpropionylanilin, $C_6H_5 \cdot NH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. — *p-Aminopropiophenon*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Beim Kochen seiner Acetylverb. mit 20%ig. HCl. Gelbe Nadeln aus W., F. 140°, ll. in A. und Chlf., wl. in Ä. — $C_9H_{11}ON \cdot HCl$. Nadeln, F. 225°. — $2C_9H_{11}ON \cdot H_2SO_4$. Blättchen aus A., F. 225°. — *Oxim*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot C_2H_5$. Aus dem Keton u. Hydroxylamin in sd. A. Krystalle aus A., F. 153°. — *p-Propionylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_9H_9O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Keton und Chlorkohlensäureester in W. Krystalle aus verd. A., F. 154°. — *p-Propionylphenylharnstoff*, $C_9H_9O \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem salzsauren Aminoketon und Kaliumcyanat in W. Nadeln aus A., F. 218°. — *Symm. Di-p-propionylphenylharnstoff*, $C_9H_9O \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_9O$. Aus dem Keton und Phosgen in Bzl. Nadeln, F. 271°.

p-Acetylamino-n.-butyrophenon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetanilid, n.-Butyrylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Nadeln aus W., F. 142°. — *p-Amino-n.-butyrophenon*, $C_{10}H_{13}ON$. Nadeln aus W., F. 84°; ll. in A. — $C_{10}H_{13}ON \cdot HCl$. F. 178°. — $2C_{10}H_{13}ON \cdot H_2SO_4$. Blättchen, F. 178°. — *p-n.-Butyrylphenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}ON$. Nadeln, F. 128°; ll. in A. u. Chlf. — *p-n.-Butyrylphenylharnstoff*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Nadeln, F. 194°. — *Symm. Di-p-n.-butyrylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{24}O_3N_2$. Blättchen, F. 235°, ll. in A. — *p-Benzoylamino-n.-butyrophenon*, $C_{10}H_{11}O \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F. 170°; wl. in h. A. — Isobutyrylchlorid gibt bei der $AlCl_3$-Synthese kein Aminoketon.

p-Chloracetylacetanilid (*p-Acetamino-ω-chloracetophenon*), $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Acetanilid, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Nadeln aus A., F. 212°; zwl. in A., weniger l. in Ä. u. Bzl. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Acetaminobenzoesäure. — *p-Acetaminobenzoylmethylphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Chloracetylverb. in A. mittels alkal. Phenollsg. Krystalle aus A., F. 145°. — *p-Acetaminobenzoylmethylessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$. Aus der Chloracetylverb. und K-Acetat in sd. A. Krystalle aus W., F. 162°; zl. in A. und W., wl. in Ä. und Bzl. — *p-Acetaminobenzoylmethylbenzoesäureester*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$. Aus der Chloracetylverb. und benzoesaurem K in sd. A. Nadeln aus A., F. 200—201°; ll. in A., wl. in Ä. — *p-Acetaminobenzoylmethylcarbinol*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Beim Erwärmen des p-Acetaminobenzoylmethylessigesters mit 20%ig. Sodalsg. Goldgelbe

Krystalle, F. 176°; l. in W., ll. in A., fast unl. in Ä. und Bzl. — *Phenylhydrazon*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. Krystalle aus A., F. 223°. — *p-Acetaminophthalimidoacetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_2O_2 : C_6H_4$. Aus der Chloracetylverb. u. Phthalimidkalium in sd. A. oder ohne Lösungsmittel durch Erhitzen auf 150—160°. Krystalle aus Eg., F. 277°; swl. in sd. W., wl. in A., ll. in Eg., unl. in Ä. und Bzl.

p-Amino-ω-chloracetophenon, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Beim Kochen der Chloracetylverb. mit 20—30%ig. HCl. Krystalle aus Bzl. oder A., F. 146°. — $C_8H_8ClON \cdot HCl$. Nadeln, sll. in A. und W., unl. in Ä. — *p-Benzoylamino-ω-chloracetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus dem Aminoketon u. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 177°. — *p-Aminobenzoylmethylessigsäureester*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$. Nadeln aus A., F. 135°; ll. in h. W. und A., wl. in Ä., CS_2 und Bzl.; ll. in verd. HCl. — *Benzoesäure-m-aminobenzoylmethylester*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5$. F. 188°; ll. in A., etwas weniger l. in Ä. und Bzl., unl. in W. — *p-Aminobenzoylcarbinol* (*p-Amino-ω-oxyacetophenon*), $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Bei kurzem Kochen von p-Aminobenzoylmethylessigsäureester mit 20%ig. Sodalsg. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 165°; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGsche Lsg. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{15}ON_3$. Schuppen aus A., F. 199°. — *m-Nitro-p-acetylamino-ω-chloracetophenon*, $C_6H_3(CO \cdot CH_2Cl)^1(NO_2)^3(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4$. Aus p-Acetamino-ω-chloracetophenon und rauchender HNO_3 unter Eiskühlung. Gelbe Krystalle aus A., F. 120°, unl. in W., sll. in h. A., weniger l. in Eg. und Ä. Wird durch H_2O_2 in natronalkal. Lsg. zu 3-Nitro-4-aminobenzoesäure oxydiert. — *m-Nitro-p-amino-ω-chloracetophenon*, $C_8H_7O_3N_2Cl$. Aus der eben beschriebenen Acetylverb. mittels 20—25%ig. HCl. Rötlichgelbe Krystalle aus A., F. 185°. — *2,5-Dibrom-4-acetamino-1-ω-chloracetophenon*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus p-Acetamino-ω-chloracetophenon und Br in Chlf. im Rohr bei 100°. Weißlichgelbe Nadeln aus A., F. 137°, l. in A., Chlf., Lg., unl. in W. — *2,5-Dibrom-4-aminobenzoesäure*, $H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. Aus der eben beschriebenen Dibromverb. mittels H_2O_2 in alkal. Lsg. Nadeln, schm. oberhalb 350°. Diazotiert man die S. und reduziert die erhaltene Diazoverb. mittels alkal. Zinnoxydullsg., so erhält man die von CLAUS und REH beschriebene 2,5-Dibrombenzoesäure.

B. Aminohalogenketone der Chloraniline, des o- und m-Toluidins und Derivate derselben. *p-Chlorbromacetylacetanilid*, $CHClBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Beim allmählichen Eintragen von Br in eine 70° w. Lsg. von p-Chloracetylacetanilid in Eg. Schwach bräunliche Blättchen, F. 162°; ll. in A., etwas weniger l. in Chlf., Ä. u. Bzl., unl. in Lg. Wird in wss. Lsg. in Ggw. von $MgSO_4$ durch $KMnO_4$ bei 90—100° zu Acet-p-aminobenzoesäure oxydiert. — *p-Chlorbromacetylanilin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHClBr$. Beim Kochen der Acetylverb. mit 20%ig. HCl. Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 80,5°, ll. in A. und Ä., weniger l. in W. u. k. Chlf., wl. in Lg. — $C_8H_7ONClBr \cdot HCl$. Krystalle aus 20%ig. HCl, F. 182°, l. in h. W. unter Zers. — Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von o-Chloracetanilid u. Chloracetylchlorid in CS_2 wird ein bei ca. 108° schm. Rohprod. erhalten, aus dem sich durch Lösen in sd. A. Nadeln von F. 182° gewinnen lassen. Über diese Verb. soll später berichtet werden. — *p-Chloracetyl-m-chloracetanilid*, $(CH_2Cl \cdot CO)^1 \cdot C_6H_3Cl^2 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^4$. Aus m-Chloracetanilid, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Krystalle aus Bzl., F. 146—147°, ll. in A., weniger l. in Bzl. und Chlf., swl. in h. W. und Lg. — *p-Chloracetyl-m-chloranilin*, $H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Nadeln aus A. oder Bzl. + PAe., F. 96—97°; ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in PAe. und h. W. — $C_8H_7ONCl_2 \cdot HCl$. Rotbraune Nadeln, F. 178°. — $(C_8H_7ONCl_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rotbraune Täfelchen. — *2-Chlor-4-acetaminobenzoesäure*, $C_6H_2Cl(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Aus p-Chloracetyl-m-chloracetanilid in W. mittels $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$ bei 85—90°. Krystalle aus W., F. 206—207°, wl. in Bzl. u. Ä., ll. in

A. und h. W. — *2-Chlor-4-aminobenzoesäure*, $C_6H_3Cl(NH_2)\cdot CO_2H$. Durch Kochen der Acetylverb. mit 20%ig. HCl. F. 213° (Zers.), ll. in A. — $C_7H_6O_2NCl\cdot HCl$. Schwach gelbgefärbte Drusen, F. 185°.

Nitro-1-chloracetyl-2-chlor-4-acetanilid, $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2$. Aus 0,6 g Chloracetyl-m-chloracetanilid mittels 2 ccm rauchender HNO_3 bei 50°. Schwach gelbgefärbte Blättchen aus A. + Ä., F. 139°; l. in A., Bzl., Chlf., etwas schwerer l. in Ä. — *p-Chloracetyl-m-bromacetanilid*, $CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Mittels m-Bromacetanilid wie oben dargestellt. Nadeln, F. 113°; ll. in A.; weniger l. in Chlf., unl. in Lg. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$ 2-Brom-4-aminobenzoesäure. — *p-Chloracetyl-m-bromanilin*, $H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 97—98°, l. in Bzl. und A., weniger l. in Ä., unl. in Lg. — HCl-Salz. Gelbliche Nadeln aus A., F. 180°. — *4-Acetamino-3-nitro-ω-chloracetophenon*, $(CH_2Cl\cdot CO)^1\cdot C_6H_3(NO_2)^3(NH\cdot CO\cdot CH_3)^4$. Aus p-Chloracetylacetanilid mittels rauchender HNO_3 unter Eiskühlung. Krystalle aus A., F. 120°; unl. in W., sll. in h. A., weniger l. in Eg. und Ä. Wird durch H_2O_2 in alkal. Lsg. zu 3-Nitro-4-aminobenzoesäure oxydiert. — *4-Amino-3-nitro-ω-chloracetophenon*, $CH_2Cl\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. Krystalle aus A., F. 185°; ll. in A. — *Nitril der p-Chloracetylbenzoesäure*, $C_6H_4(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Aus diazotiertem p-Aminochloracetophenon mittels Kupfercyanürlsg. auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 98—100°; l. in h. A., Chlf., Lg. und W.; ist mit Wasserdampf flüchtig. — *p-Chloracetylbenzoesäure*, $C_6H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Aus dem Nitril mittels konz. HCl bei 120° im Rohr. Weiße Flocken aus W., F. 210°.

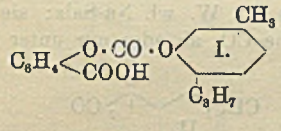
Chloracetylderivate der Toluidine. Chlorketone des o-Toluidins. *1-Methyl-2-acetamino-4-ω-chloracetophenon*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Mittels o-Acettoluids dargestellt. Nadeln aus A., F. 160°, l. in h. W. und Ä. *3-Acetamino-4-methylbenzoesäure*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Aus der Acetylverb. mittels H_2O_2 in alkal. Lsg. Krystalle aus A., F. 267—270° (Zers.). Wird durch HCl bei 110° zu der *3-Amino-4-methylbenzoesäure* (F. 162°) verseift, die sich durch Diazotierung und nachfolgende Reduktion in die p-Toluylsäure überführen läßt. — *1-Methyl-2-acetamino-4-chlorbromacetophenon*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CHClBr$. Durch Bromieren des obigen Ketons. Nädelchen aus A., F. 110°. — *Essigsäureacetylamino-o-toluylmethylester*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot OC\cdot CH_3$. Aus p-Chloracetyl-o-acettoluid u. K-Acetat in sd. A. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 90°; l. in Ä. — *Benzoesäureacetylamino-o-toluylmethylester*, $C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot OC\cdot C_6H_5$. Nadeln, F. 130°; ll. in A. und Ä. — *1-Methyl-2-acetamino-4-chloracetyl-6-nitrobenzol*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Aus dem Chloracetylacettoluid mittels rauchender HNO_3. Nadeln aus A., F. 204°. Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lsg. eine bei 220° schm. S., die durch Diazotierung und nachfolgende Reduktion die 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (F. 185°) liefert. — Derivate des m-Toluidins. *m-Chloracetyl-m-acettoluid*, $C_{11}H_{12}O_2NCl$. Aus m-Acettoluid dargestellt. F. 145°; ll. in h. A., wl. in Ä. und Bzl. — *m-Chloracetyl-m-acettoluid (symm. Chloracetyl-m-toluidin)*, $C_6H_3(CH_3)^1(CO\cdot CH_2Cl)^3(NH_2)^5$. F. 132°, ll. in A., fast unl. in Ä. und Bzl., unl. in W. — *Verb.*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Aus dem Chloracetyl-m-acettoluid mittels H_2O_2 in alkal. Lsg. Gelbrote Krystalle aus W., F. 243°; ll. in A. Die aus dieser Säure durch Kochen mit 20%ig. HCl gewonnene freie Aminosäure wird aus W. in Krystallen von F. 165° erhalten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**. 419—56. [6/7. 1911.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

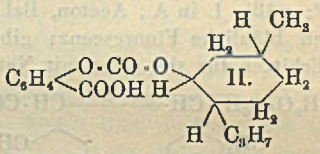
Alfred Einhorn, Leo Rothlauf und Rudolf Seuffert, *Zur Kenntnis acylierter Salicylsäuren.* Im Gegensatz zu den Angaben von LASSAR-COHN u. LÖWENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3360; C. **1908**. II. 1686) bietet es nach den Unterss. der Vff. nicht die geringsten Schwierigkeiten, nach der Pyridinmethode Benzoyl-

salicylsäure darzustellen. — Die im folgenden beschriebene Benzoyl-, Isovaleryl- und Cinnamoylsalicylsäure wurde von EINHORN mit SEUFFERT, die Carbothymoxy- und Carbomenthoxysalicylsäure mit ROTHLAUF dargestellt.

Benzoylsalicylsäure, $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4(COOH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$, B. in 82—83% Ausbeute aus Salicylsäure und Pyridin in Ä. mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung; Nadeln aus verd. A., F. 132°; ll. in Ä., Bzl., gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. $C_{14}H_9O_4Na$: Prismen, aus A. Bei der Einw. molekularer Mengen von Benzoylchlorid u. salicylsaurem Na aufeinander bei gewöhnlicher Temp. entsteht unter spontaner Temperaturerniedrigung Benzoylsalicylsäure in ca. 50% Ausbeute. Bei dieser Rk. dürfte sich in der ersten Phase Salicylsäurebenzoesäureanhydrid bilden, das sich dann in Benzoylsalicylsäure umlagert. — *Isovalerylsalicylsäure*, $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(COOH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, B. in analoger Weise; vierseitige Blättchen, aus verd. A. oder Bzl. + Lg., F. 95°. — *Cinnamoylsalicylsäure*, $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(COOH)\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, Nadeln, aus verd. A., F. 150—152°.

Carbothymoxysalicylsäure, $C_{18}H_{18}O_5$ (I.), B. aus Salicylsäure und Dimethylanilin in Bzl. mit Thymolkohlensäurechlorid unter Kühlung; zu Sternen vereinte Nadeln, aus verd. A. oder Essigäther, F. 118°; ll. in Aceton, A., Bzl., schwerer in Gasolin. — *Carbomenthoxysalicylsäure*, $C_{18}H_{24}O_5$ (II.), B. aus salicylsaurem Na in Aceton mit





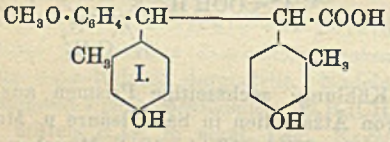
Mentholkohlensäurechlorid unter guter Kühlung; sechsseitige Prismen aus Lg., F. 121,5°; sll. in A., Aceton, Bzl.; wird von Ätzalkalien in Salicylsäure u. Menthol zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3309—13. 25/11. [13/11.] 1911. München. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) BUSCH.

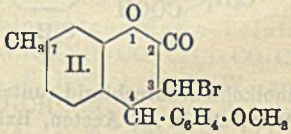
Leo F. Iljin, *Über die Zusammensetzung des Tannins.* Vf. bemerkt zu der Mitteilung von STEINKOPF und SARGARIAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2904; C. **1911**. II. 1727), daß das Tannin, das nach den in seiner früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1731; C. **1909**. II. 200) beschriebenen Bedingungen erhalten wird, sehr hygroskopisch ist. Infolge dessen muß bei der Analyse der Substanz eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, um eine Feuchtigkeitsaufnahme auszuschließen. Wenn dies von STEINKOPF und SARGARIAN nicht berücksichtigt worden ist, dürften sich dadurch ihre von denen des Vf. abweichende Resultate erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3318—19. 25/11. [6/11.] 1911.) BUSCH.

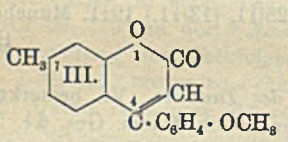
R. Stoermer und **C. Friemel**, *Umsetzungen homologer Phenole mit Methylcumarsäuredibromid II.* Während Phenol mit Methylcumarsäuredibromid der Hauptsache nach zunächst Methyläther-α-oxyphenyl-β-bromhydrocumarsäure gibt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1839; C. **1911**. II. 686), liefert m-Kresol weder eine solche S., noch das zugehörige Zersetzungsprod., das entsprechende Stilbenderivat, wohl aber die durch Kondensation einer solchen bromhaltigen S. mit einem weiteren Molekül m-Kresol entstehende Verb. I. Neben dieser Verb. wurden aus dem Reaktionsgemisch noch ein Bromlacton (II.) u. ein bromfreies Lacton (III.) isoliert. Außer diesen Prodd. waren in dem Reaktionsgemisch noch nicht krystallisierende SS., hochsiedende Phenole und Zersetzungsprodd. des Methylcumarsäuredibromids vorhanden. Es erscheint zweifelhaft, ob darin Substanzen enthalten sind, die der Formel $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OR)\cdot CHBr\cdot COOH$ und somit dem Satze von WERNER

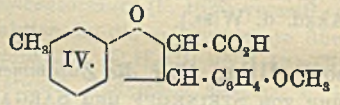
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 27; C. **1906**. I. 673) entsprechen, daß eine o-ständige Alkoxylgruppe ein zu dem Benzolkern α-ständiges Bromatom zur Umsetzung mit Phenolhydroxylen befähigt. Für die Rk. zwischen Phenol und Methylcumarsäuredibromid (l. c.) mußte eine solche Möglichkeit ausgeschlossen werden, bei der mit m-Kresol entspricht das in der Hauptsache zu isolierende Bromlacton (II.) immerhin einer gewissen Reaktionsfähigkeit des fraglichen Bromatoms, nur daß es mit dem zu der OH-Gruppe o-ständigen H-Atom reagiert, während bei der B. von I. offenbar das β-ständige Br-Atom sich zuerst mit dem Kresol umsetzt.

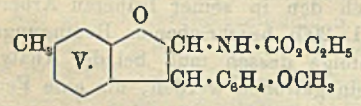
Experimentelles. *3-Brom-4-o-anisyl-7-methylhydrocumarin*, $C_{17}H_{15}O_3Br$ (Bezifferung nach M. M. Richter; II.), B. aus 20 g Methylcumarsäuredibromid mit 20 g m-Kresol bei Wasserbadtemp.; aus der Lsg. des Reaktionsprod. in Eg. krystallisiert das Bromlacton (II.) aus; die Dikresylsäure (I.) krystallisiert nach dem Verjagen des Eg. im Wasserdampfstrom und Lösen des Rückstandes in Bzl. zuerst aus, dann nach längerem Stehen das bromfreie Lacton III. Das Bromlacton bildet rechteckige Täfelchen, aus mäßig verd. Eg., F. 123°; ll. in A., Bzl., Aceton in der Wärme, wl. in Lg. u. PAe.; Sodalsg. greift es nicht an. Es gibt in überschüssiger, ca. 15%ig. NaOH auf sd. Wasserbade nach dem Fällen mit HCl die *2-o-Anisyl-5-methylcumaran-1-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_4$ (IV.); rhombische Täfelchen, aus Eg., F. 199°; mäßig l. in A., Aceton, Bzl. in der Wärme; zeigt in ganz reinem Zustande schwach bläuliche Fluorescenz; gibt ein gelbes, in W. wl. Na-Salz; sie spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk keine CO_2 ab oder nur unter Zers. u.

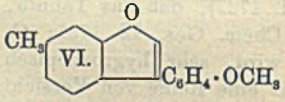


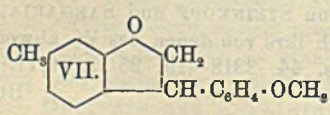


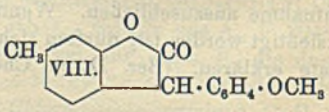












gibt mit Piperidin bei 230—240° ein *Piperidid*, $C_{22}H_{25}O_3N$; farblose Säulen, aus verd. A., F. 148—149°; gibt beim Verseifen die S. zurück. Die Säure IV. ist gegen Permanganat völlig beständig, desgleichen gegen Natriumamalgam. *Methylester:* sechseckige Tafeln, aus verd. A., F. 75°; unl. in Alkali. *Hydrazid;* B. aus dem Ester in wenig absol. A. mit 50%ig. Hydrazinhydrat bei Siedetemp.; farblose Krystalle, aus verd. A. oder Bzl. + Lg.; F. 110°; ll. in A., Bzl., Eg. — Verfährt man zur Darst. des Säureazids nach der gewöhnlichen Vorschrift von Curtius (Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 285; C. **94**. II. 842), so erhält man eine Verb. vom F. 230°, die jedenfalls das Disäurehydrazid darstellt; das *Azid* erhält man bei der Einw. von 2 g (4 Mol.) $NaNO_2$ in 15 g W. auf 2 g Hydrazid in 100 g Eg. und 10 g W. bei 0 bis —3°; Nadeln; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und entwickelt dabei Dämpfe, deren Geruch deutlich an Phenylisocyanat erinnert.

Beim Kochen des Azids in absol. A. bis zum Aufhören der Stickstoffentw. entsteht das *2-o-Anisyl-5-methyl-1-urethylcumaran*, $C_{19}H_{21}O_4N$ (V.); farblose Blättchen, aus verd. A., F. 143—144°; ll. in A., Aceton, Bzl., CS_2, weniger in Lg. und PAe. Es gibt in w. A. mit konz. HCl beim Erhitzen am Rückflußkühler das *2-o-Anisyl-5-methylcumaron*, $C_{16}H_{14}O_2$ (VI.); Kp.$_{25}$ 220—223°; es gibt mit konz. H_2SO_4 die den 2-Phenylcumaronen eigene, intensiv orangerote Färbung, beim Erhitzen mit etwas mehr H_2SO_4 färbt sich die Fl. bedeutend dunkler und wird allmählich blaugrün, bei längerem Stehen fast rein blau; ist gegen Permanganat in Aceton unbeständig. Gibt mit der 4-fachen Menge Na in A. *2-o-Anisyl-5-methylcumaran* (VII.); schwach blau fluorescierende Nadeln, aus A., F. 96—97°; färbt sich, ganz rein, mit konz. H_2SO_4 fast gar nicht mehr. — Um die Konstitution des Bromlactons II. ganz sicher zu stellen, haben Vff. die Verb. VI. in folgender Weise synthetisch dargestellt (vgl. Bistrzycki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2596; C. **1911**. II. 1443): o-Methoxymandelsäurenitril gibt mit m-Kresol und 73%ig. H_2SO_4 im verschlossenen Kolben auf sd. Wasserbade *o-Anisyl-m-oxytolylessigsäurelacton*, $C_{15}H_{14}O_3$ (VIII.); farblose Krystalle, aus verd. Eg., F. 116—119°. — Bei der Reduktion dieses Lactons nach Stoermer und Decker (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1857; C. **1911**. II. 687) mit P_2S_5 bei 200—210° und Dest. des Reaktionsprod. in W. + NaOH im Dampfstrom entstand das 2-Anisyl-5-methylcumaron (VI.).

α,β-Bis-(oxytolyl-)o-methoxyhydrozimtsäure, $C_{24}H_{24}O_5$ (I.), B. s. o.; farblose Nadeln, aus verd. Aceton, F. 274°; ll. in Aceton, A., Eg.; fast unl. in Bzl.; l. ohne Veränderung in konz. H_2SO_4. Der *Methylester* bildet aus A. Säulen vom F. 225°; ll. in Eg., A., Aceton, wl. in Bzl., Lg.; l. in Alkalilauge, wird daraus durch CO_2 gefällt. Das *Bis-p-nitrobenzoat*, $C_{39}H_{32}O_{11}N_2$, bildet aus Eg. hellgelbe, rhombische Tafeln vom F. 216°; swl. in A. — *4-o-Anisyl-7-methylcumarin*, $C_{17}H_{14}O_3$ (III.), B. s. o.; entsteht außerdem aus dem Bromlacton II. in der 10-fachen Menge Chinolin bei Wasserbadtemp.; rhombische Säulen, aus Eg., F. 220°; löst sich beim Kochen mit Sodalsg. spurenweise auf, in der Kälte gar nicht; ll. in 10%ig. h. Lauge, wird durch CO_2 daraus nicht gefällt; fällt erst nach 24-stdg. Stehen wieder unverändert aus; schied man sie sogleich durch HCl wieder ab, so war sie teilweise sodaunl., büßte diese Eigenschaft aber nach mehrtägigem Liegen wieder völlig ein, gab dann beim Erhitzen W. ab und schm. schließlich wieder bei 220°; es ist swl. in Chlf., CS_2, wl. in Ä., Bzl., l. in h. A., zll. in Aceton, ll. in h. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3256—66. 25/11. [6/11.] 1911. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

N. Zelinsky, *Über Dehydrogenisation durch Katalyse.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1220—22. — C. **1911**. II. 1794.) Fröhlich.

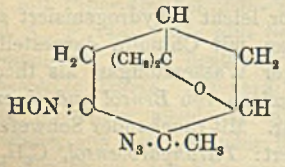
N. Zelinsky, *Über auswählende Katalyse: ein neues Tetrahydrobenzol* (vgl. C. **1911**. II. 1794). Tetrahydrobenzol (I.), aus Cyclohexanol mit Oxalsäure hergestellt, wurde durch Palladiumschwarz als Katalysator leicht dehydrogenisiert zu *Benzol*. Als Tetrahydrobenzol (II.), aus Jodcyclohexan mit Chinolin dargestellt, der gleichen Rk. unterworfen wurde, entstand weniger Wasserstoffgas, als theoretisch zu erwarten war, und das fl. Prod. war ein Gemisch von *Benzol* und einem zweiten *KW-stoff*, der nicht dehydrogenisiert worden war. Mit rauchender Schwefelsäure wurde das Bzl. entfernt und der Rest destilliert: *Tetrahydrobenzol*, C_6H_{10}, Kp. 77,5—78°, $D.^{20}_4$ 0,8005, $n_{20} = 1{,}4416$; wird bei —18° fest. Vf. hält die Verb. für den einfachsten Vertreter eines bicyclischen KW-stoffs der Hexamethylenreihe. — Die Spektra der beiden Ausgangsprodd. waren verschieden: Tetrahydrobenzol (I.) besitzt ein kontinuierliches Absorptionsspektrum; Tetrahydrobenzol (II.) ein Spektrum mit selektiver Absorption. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1222—24. 8/10. 1911. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) Fröhlich.

N. Zelinsky und **A. Gorski**, *Neues über $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1102—7. — C. **1911**. II. 1338.) FRÖHLICH.

Martin Onslow Forster und **Frederic Marinus van Gelderen**, *Die Triazogruppe.* Teil XIX. *Nitrosoazide des Dipentens, d-Limonens und l-Limonens.* (Teil XVIII: Journ. Chem. Soc. London **99**. 1277; C. **1911**. II. 527.) Dipentennitrosat oder -nitrosochlorid setzt sich mit NaN_3 zu Dipentennitrosoazid um, dessen Isonitrosogruppe mittels Phenylcarbimid nachgewiesen werden kann, obgleich Acylderivate in krystallisierter Form nicht zu erhalten waren. Die hydrolytische Entfernung der Oximinogruppe führt zum Triazodihydrocarvon, dessen Triazogruppe entsprechend ihrer Stellung an einem tertiären C durch alkoh. KOH als KN_3 abgespalten wird; bei der Reduktion des Triazoketons entsteht an Stelle des zu erwartenden Aminoketons nur Dihydrocarvon. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Derivate des d- u. l-Limonens, nur sind hier die Ausbeuten an den krystallisierten Nitrosoaziden viel schlechter. Aus α- oder β-Nitrosochlorid wurde immer nur dasselbe Nitrosoazid erhalten.

Experimentelles. *Dipentennitrosoazid*, $C_{10}H_{16}ON_4 = C_{10}H_{15}(:NOH)\cdot N_3$, aus 25 g Dipentennitrosochlorid oder -nitrosat, mit 50 ccm A. überschichtet, bei 7-tägigem Stehen mit einer konz. wss. Lsg. von 15 g NaN_3, rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 72—73°, ll. in organischen Fll., mit Wasserdampf flüchtig; unl. in wss. Alkali; alkoh. Alkali erzeugt Carvoxim, F. 93°, unter Abspaltung von HN_3; vereinigt sich in Bzl. mit 1 Mol. Phenylcarbimid zum *Phenylcarbamylderivat*, $C_{17}H_{21}O_2N_5 = C_{10}H_{15}(:NO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N_3$, Krystalle aus Lg., F. 113—114°, ll. in A., Ä., Bzl.; wird durch Mineralsäuren in Carvacrol verwandelt, während h. wss. Oxalsäure *d,l-Triazodihydrocarvon*, $C_{10}H_{15}ON_3$, farbloses Öl, $Kp._{0,4}$ 81°, $D.^{20}$ 1,0409, wird schnell gelb, liefert, dessen *Semicarbazon*, $C_{11}H_{18}ON_6$, Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 132 bis 133°, ll. in den meisten organischen Fll. außer Lg., bildet. — *Dihydrocarvoxim*, $C_{10}H_{17}ON$, aus d,l-Triazodihydrocarvon bei der Reduktion mit Al-Amalgam und Umwandlung des Prod. in das Oxim, Krystalle aus A., F. 112—113°; als Nebenprod. der Reduktion entsteht eine kleine Menge einer basischen Substanz, F. 125°, die vielleicht ein Dihydropyrazin ist.

d-Limonennitrosoazid, $C_{10}H_{16}ON_4$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 52—53°, ll., $[\alpha]_D = +6{,}5°$ (0,2970 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.); alkoh. KOH erzeugt *l-Carvoxim*, F. 71—72°, $[\alpha]_D = -33°$. — *Phenylcarbamylderivat*, $C_{17}H_{21}O_2N_5 = C_{10}H_{15}(:NO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N_3$, Prismen aus Lg., F. 114—115°, $[\alpha]_D = +118{,}8°$ (0,2769 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.). — *d-Triazodihydrocarvon*, $C_{10}H_{15}ON_3$, Öl, $Kp._{0,46}$ 93°, $D.^{20}$ 1,0487, $[\alpha]_D = 88{,}49°$, $[\alpha]_D = 94{,}4°$ (0,8234 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.). — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{18}ON_6$, Krystalle aus Eg. + W., F. 220° (Zers.), ll. außer in k. Lg. — *l-Limonennitrosoazid*, $C_{10}H_{16}ON_4$, Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 52—53°, hatte nur sehr geringes Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = <1°$). — *Phenylcarbamylderivat*, $C_{17}H_{21}O_2N_5$, Nadeln aus Lg., F. 114—115°, $[\alpha]_D = -120{,}8°$ (0,2967 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.). — *l-Triazodihydrocarvon*, $C_{10}H_{15}ON_3$, Öl, $Kp._{0,18}$ 93—94°, $D.^{20}$ 1,0472, $[\alpha]_D = -92{,}47°$, $[\alpha]_D = -94{,}22°$ (0,8278 g in 20 ccm der Lösung in Chlf.). — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{18}ON_6$, Krystalle, F. 220° (Zers.).



Pinolnitrosoazid, $C_{10}H_{16}O_2N_4$ (nebenstehende Formel), aus Pinolnitrosochlorid und NaN_3 in verd. A. bei 40° in $^1/_2$ Stde., Krystalle aus A., F. 160°, ist so beständig, daß es nicht in das Triazoketon verwandelt werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2059—68. November 1911. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Frank Rabak, *Flüchtige Öle von Myrica cerifera, Pluchea foetida, Magnolia glauca und Cedrela odorata. Myrica cerifera L. (Morella cerifera Small)*, Fam. Myricaceae, ist ein immergrüner Strauch oder kleiner Baum, der auf sandigem Boden in den südlichen und östlichen Küstenstrichen der Vereinigten Staaten vorkommt. Die beim Zerreiben angenehm gewürzig riechenden Blätter liefern 0,015% eines hellbraunen, mild und angenehm gewürzig riechenden, schwach bitterlich-süß, aber nicht unangenehm schmeckenden Öles; D. 0,9168, $[\alpha]_D = -1{,}5°$, $n_D^{25} = 1{,}4945$; unl. in 80%ig. A., l. in 0,5 Vol. 90%ig. A., bei 2 Vol. und mehr Trübung. SZ. 3,5, EZ. 21, nach der Acetylierung 58.

Das frische blühende Kraut der zu den Kompositen gehörenden, von New-Jersey bis nach Florida und Texas sich findenden *Pluchea foetida* (Marsh Fleabane) gibt 0,025% eines schwach goldgelben, nicht unangenehm gewürzig, cineolähnlich riechenden, bitter und etwas brennend, campherartig schmeckenden Öles; D. 0,9329, $\alpha_D = -5{,}4°$ (50 mm), $n_D^{23} = 1{,}4845$; l. in 1 Vol. 80%ig. A., bei 5 Vol. und mehr Trübung. SZ. 4,1, EZ. 44, nach der Acetylierung 104. Das Öl enthält offenbar reichliche Mengen Cineol.

Die Blätter der gewöhnlich Lorbeermagnolia genannten *Magnolia glauca L.* geben 0,05% eines hellgelben Öles, das sehr angenehm gewürzig riecht und ausgesprochen gewürzhaft und bitter schmeckt. $D.^{25}$ 0,9240, $[\alpha]_D = +3{,}96°$, $n_D^{25} = 1{,}4992$; unl. in 80%ig. A., trübe l. in 3,5 Vol. 90%ig. A. SZ. 1,8, EZ. 13, nach der Acetylierung 28. Das Öl scheint Phenole zu enthalten.

Das fein gemahlene Holz der in Jamaica, Cuba, Mexiko und Yucatan einheimischen, zu den Meliaceen gehörigen *Cedrela odorata L. (Cedrela cedro Loefl., Cedrus odorata Mill.)* liefert bei der Dest. 0,3% eines goldgelben, schwach aromatisch, angenehm riechenden, fettig, bitter und aromatisch schmeckenden Öles, $D.^{25}$ 0,947, $n_D^{25} = 1{,}5038$; trübe l. in 6 Vol. 80%ig. A. SZ. 3,9, EZ. 41,5, nach der Acetylierung 51. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 484—86. November 1911. Bureau of Plant Industry. U. S. Dept. of Agriculture.) HELLE.

Alfred Senier und **Rosalind Clarke**, *Studien über Phototropie und Thermotropie.* Teil II. *Naphthalamine.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **95**. 1943; C. **1910**. I. 349.) Von den aus molekularen Mengen der Komponenten in A. dargestellten *Schiffschen Basen des 2-Oxy-α-naphthaldehyds* war keine phototrop, während alle thermotrop waren, indem ihre Farbe bei höheren Tempp. tiefer wurde. — *2-Oxy-α-naphthal-o-chloranilin*, $C_{17}H_{12}ONCl = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 144,5° (korr.), wl. in Ä., ll. in Chlf., PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-m-chloranilin*, $C_{17}H_{12}ONCl$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 116—117° (korr.), wl. in Ä., ll. in Bzl., Chlf. — *2-Oxy-α-naphthal-p-chloranilin*, $C_{17}H_{12}ONCl$, gelbe Nadeln, F. 158—159° (korr.), wl. in Ä., ll. in Chlf., Bzl., PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-o-bromanilin*, $C_{17}H_{12}ONBr = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Br$, gelbe Nadeln, F. 150° (korr.), ll. — *2-Oxy-α-naphthal-m-bromanilin*, $C_{17}H_{12}ONBr$, orangegelbe Nadeln, F. 144° (korr.). — *2-Oxy-α-naphthal-p-bromanilin*, $C_{17}H_{12}ONBr$, gelbliche Nadeln aus A., F. 166,5° (korr.), ll. in Bzl., Chlf., PAe., wl. in Ä.

2-Oxy-α-naphthal-m-nitroanilin, $C_{17}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, orangerote Nadeln, F. 178,5—179,5° (korr.), ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-o-aminophenol*, $C_{17}H_{13}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, braune Krystalle, F. 248—250° (korr.), zl., krystallisiert nicht leicht. — *2-Oxy-α-naphthal-m-aminophenol*, $C_{17}H_{13}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 221° (korr.) unter Zers., fast unl. in PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-p-aminophenol*, $C_{17}H_{13}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 229,5° (korr.) unter Zers. — *2-Oxy-α-naphthal-o-anisidin*, $C_{18}H_{15}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, gelbe Krystalle, F. 178,5° (korr.), ll. — *2-Oxy-α-naphthal-*

m-anisidin, $C_{18}H_{15}O_2N$, gelbe Nadeln, F. 107,5—108,5° (korr.), ll. — *2-Oxy-α-naphthal-p-anisidin*, $C_{18}H_{15}O_2N$, gelbe Nadeln, F. 111—112° (korr.), ll.

2-Oxy-α-naphthal-o-aminobenzoesäure, $C_{18}H_{13}O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, orangegelbe Krystalle, F. 227,5° (korr.), wl. in Methylalkohol, l. in Bzl., Chlf., PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-m-aminobenzoesäure*, $C_{18}H_{13}O_3N$, gelbe Nadeln, F. 281,5° (korr.), wl. in Bzl., PAe., ll. in A., Chlf. — *2-Oxy-α-naphthal-p-aminobenzoesäure*, $C_{18}H_{13}O_3N$, gelbe Krystalle, F. 298° (korr.) unter Zers., wl. in A., l. in Chlf., Bzl., unl. in PAe. — *2-Oxy-α-naphthal-o-4-xylidin*, $C_{19}H_{17}ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, gelbe Nadeln, F. 125,5° (korr.), ll. — *2-Oxy-α-naphthal-m-4-xylidin*, $C_{19}H_{17}ON$, gelbe Nadeln, F. 157° (korr.). — *2-Oxy-α-naphthal-p-xylidin*, $C_{19}H_{17}ON$, gelbe Krystalle, F. 108,5—109,5° (korr.), l. — *2-Oxy-α-naphthal-ψ-cumidin*, $C_{20}H_{19}ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, gelbe Nadeln, F. 146—147° (korr.), ll. in A., Chlf., Bzl., PAe. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2081—84. Nov. 1911. Galway. Univ. College.) FRANZ.

A. W. K. de Jong, *Die Zersetzung des Gynocardins durch das Enzym der Blätter von Pangium edule.* Unterwirft man *Gynocardin* in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. der Einw. des Enzyms von Pangium edule, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung: $C_{13}H_{19}O_9N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HCN + C_6H_8O_4$, und es bilden sich Dextrose und eine Verb. $C_6H_8O_4$, die sich durch ihr Verhalten gegenüber Phenylhydrazin als ein *Diketon* erweist. Sie reagiert mit 2 Mol. Phenylhydrazinacetat unter B. eines Bisphenylhydrazons, $C_{18}H_{20}O_2N_4$: Nadeln, aus Acetonlsg. durch W. fällbar, Zers.-Punkt 177°. — Bei längerer Einw. des Enzyms auf Gynocardin nimmt die Menge des resultierenden Diketons und des HCN ab, indem Addition des HCN an das Diketon statthat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 220—22. 1/12. 1911.) HENLE.

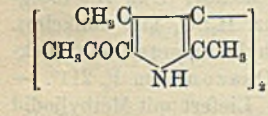
O. A. Oesterle, *Über die Konstitution des Rheins.* (Vgl. Arch. der Pharm. **249**. 445; C. **1911**. II. 1236.) Während OESTERLE u. RIAT (Arch. der Pharm. **247**. 413; C. **1909**. II. 2083) auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse gefolgert haben, daß dem Aloeemodin und damit auch den ihm nahestehenden Verbb. das 1,8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) zugrunde gelegt werden muß, haben ROBINSON und SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1085; C. **1909**. II. 622) geglaubt, aus ihren Unterss. den Schluß ziehen zu müssen, daß dem Rhein etc. das 1,6-Dioxyanthrachinon (Isochrysazin) zugrunde liegt. Vf. hat in derselben Weise wie ROBINSON u. SIMONSEN die Carboxylgruppe des Rheins zu eliminieren versucht, ist aber nicht vom Dimethyläther des Rheins, sondern vom Rhein selbst ausgegangen, hat dieses in das Chlorid, letzteres in das Amid, dieses wiederum in das Amin verwandelt und die Aminogruppe endlich gegen H ersetzt. Hierbei erhielt er das 1,8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin).

Rheinchlorid, aus Rhein und Thionylchlorid in Ggw. von wenig Pyridin, gelbe Nadeln aus Chlf. + PAe., l. in Chlf., Xylol und Aceton. — *Rheinamid*, aus dem Chlorid und NH_3, dunkelweinrote, kurze Nadeln aus Pyridin, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Aminodioxyanthrachinon*, $C_{14}H_9O_4N$, aus Rheinamid und NaOCl in Ggw. von 10%ig. Natronlauge, zinnoberrote Nadeln aus Chlf., F. 255°, bezw. aus Essigester, F. 258°, unl. in k. Sodalsg., l. in h. Sodalsg. mit roter, in verd. HCl mit gelbroter, ll. in verd. Natronlauge mit roter Farbe. — *1,8-Dioxyanthrachinon*, aus dem Amin u. $NaNO_2$ in absol.-alkoh. Lsg. in Ggw. von überschüssiger H_2SO_4, bräunlichgelbe Nadeln aus Eg., fast unl. in k. Sodalsg. und NH_3, l. in Alkalilaugen mit roter Farbe, F. allerdings zu niedrig (182—183° anstatt 191—192°). Eine gründliche Reinigung des Prod. war aus Mangel an Material vorerst unmög-

lich. Dagegen zeigte das Acetat den richtigen F. 232°. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **49**. 661—65. 18/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

U. Colacicchi, *Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrolkörper.* Wie mit aromatischen Aldehyden, lassen sich auch mit Fettaldehyden Derivate des *Dipyrrylmethans* gewinnen. Die B. dieser Körper geht ziemlich leicht in allen den Fällen vor sich, wenn die benutzten Pyrrole einen einzigen freien Methinwasserstoff u. eine negative Gruppe im Molekül enthalten. Mit 2,3,5-Trimethylpyrrol z. B., das diesen Bedingungen nicht entspricht, erhält man statt einer festen Verb. auch nur Färbungen. Bei Formaldehyd verwendet man z. B. 40%ig. Handelslsgg. in Mischung mit der alkoh. Pyrrollsg. in Ggw. einer Spur von HCl. Bei den anderen Aldehyden wendet man kein Lösungsmittel an und benutzt als Kondensationsmittel geringe Mengen Chlorzink.

Experimenteller Teil. *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl-)methan*, $C_{17}H_{22}O_2N_2$, der beistehenden Formel. B. bei gelindem Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. Gelbliche Nädelchen (aus absolutem A.), F. 272°, wl. in den meisten organ. Solvenzien. —



Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl-)methan, $CH_2[C_4NH(CH_3)_2COCH_3]_2 = C_{17}H_{22}O_2N_2$, gelbliches Pulver, F. 268°, wl. in organischen Solvenzien. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-benzoylpyrryl-)methan*, $C_{27}H_{26}O_2N_2 = CH_2[C_4NH(CH_3)_2 \cdot COC_6H_5]_2$, farblose Nädelchen, F. 257—258°. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl-)methylmethan*, $C_{18}H_{24}O_2N_2 = CH_3CH[C_4NH(CH_3)_2COCH_3]_2$. B. aus äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten in Ggw. von wenig $ZnCl_2$. Gelbliche Nädelchen (aus sd. absolutem A.), F. 253°. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-benzoylpyrryl-)methylmethan*, $C_{28}H_{28}O_2N_2 = CH_3CH[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5]_2$, Prismen (aus A.), F. 244—245°. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-benzoylpyrryl-)propylmethan*, $C_{30}H_{32}O_2N_2 = C_3H_7CH[C_4NH(CH_3)_2 \cdot COC_6H_5]_2$. Gelbe Prismen (aus absolutem A.), F. 217—218°. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-benzoylpyrryl-)isopropylmethan*, $C_{30}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2CHCH[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5]_2$, gelbliche Flocken (aus A. durch W.), bei 80° erweichend, bei 180° völlig geschm., ll. in organischen Solvenzien. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-benzoylpyrryl-)hexylmethan*, $C_6H_{13}CH[C_4NH(CH_3)_2COC_6H_5]_2 = C_{33}H_{38}O_2N_2$, gelbes Krystallpulver, F. 178—179°, swl. in Solvenzien. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 312—17. 1/10. 1911. Parma. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Wilhelm Wislicenus und **Hermann Göz**, *Über die Verwandlung der Nitro- in die Ketogruppe.* Eine an einer Methingruppe haftende Nitrogruppe kann durch Brom entfernt und in die Ketogruppe übergeführt werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2239; C. **1910**. II. 643):

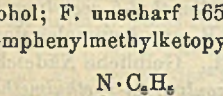
$$>C:NOONa + Br_2 = NaBr + >C<^{NO_2}_{Br} \quad (\text{oder } >C<^{O}_{O}>N \cdot O \cdot Br);$$

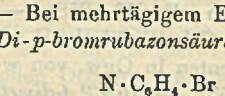
$$>C<^{NO_2}_{Br} = >C:O + NO + Br.$$

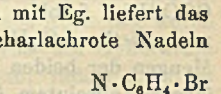
Das Verhalten des 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolons (I.) bildet ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Rk.; allerdings läßt sich hier eine gleichzeitige Bromierung nicht vermeiden. — Aus der alkoh. Lsg. des *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons* fällt durch K-Äthylat das K-Salz, $K \cdot C_{10}H_8O_3N_3 + H_2O$; seidenglänzende, hochgelbe Nadeln aus Aceton oder wss. A.; schm. beim Erhitzen erst zu einer roten Fl. u. verpufft dann; schm., wasserfrei, bei 250—255°. — Löst man das Salz in W. (1 : 150) und läßt in der Kälte Br zutropfen, so entsteht *1 p-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-4-nitro-5-pyrazolon* (II.); dunkelgelbe, kleine Prismen aus PAe.; schm. bei ca. 85° zu einem roten Öl unter Gasentw. Während die Substanz bei Zimmer-

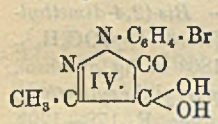
temp. haltbar zu sein scheint, spaltet sie beim F. oder beim Erwärmen in Lösungsmitteln (Lg.) Stickoxyd und Br ab unter B. von *1-p-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon* (III.); kleine, flache, im durchscheinenden Licht gelbrote, im auffallenden Licht blaurote Prismen von starkem Glanz aus Bzl. durch PAe.; F. 171—172° unter vorherigem Sintern; in organischen Mitteln meist ll. Die alkoh. Lsg. entfärbt sich beim Erwärmen; ebenso verhält sich die wss. Lsg. bei anhaltendem Kochen; durch Abkühlen erhält man fast farblose Nädelchen. Auch das rote Präparat wird farblos, wenn die Lösungsmittel feucht sind, oder wenn es feucht aufbewahrt wird. Da die farblosen Nädelchen bei ca. 70°, bezw. im Exsiccator wieder rot werden, so dürfte eine Addition von W., bezw. A. vorliegen (IV.). — Mit Natriumdisulfit entsteht ein farbloses Additionsprod.; dagegen zeigt sich keine deutliche Farbrk. beim Schütteln mit konz. H_2SO_4 und thiophenhaltigem Bzl.

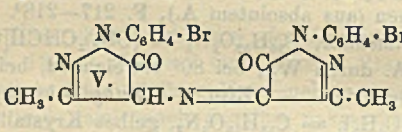
2-p-Bromphenylhydrazon-1,2-diketobuttersäure, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)CO \cdot COOH$, durch Auflösen des Ketopyrazolonderivats in NaOH oder Sodalsg. u. Fällen mit starker Mineralsäure; mkr., kanariengelbe Prismen aus A. durch W.; schm. bei 153—154° unvollkommen und bläht sich zu einer dunklen M. auf; ll. in A., Essigester, Aceton; weniger in Ä.; wl. in Bzl., Chlf., W. Konz. H_2SO_4 löst dunkelrot. Beim Kochen mit Acetanhydrid wird das Bromphenylmethylketopyrazolon zurückgebildet. — Phenylhydrazin in Eg. liefert ein goldgelbes Osazon vom F. 211°. — Ag-Salz, gelbe, unl., ziemlich lichtempfindliche Substanz. Liefert mit Methyljodid in Bzl. den *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$; bräunlichgelbe, mkr. Prismen aus Methylalkohol; F. unscharf 165—170°. — Bei mehrtägigem Erwärmen mit Eg. liefert das Bromphenylmethylketopyazolon *Di-p-bromrubazonsäure* (V.) scharlachrote Nadeln

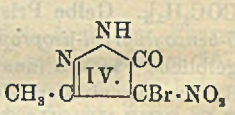








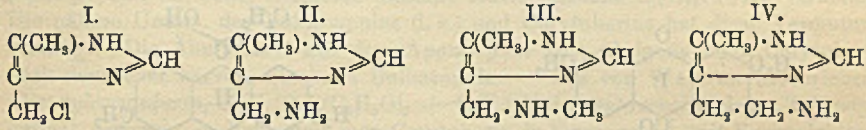




aus Xylol oder Nitrobenzol; F. 305—308°; swl. in den üblichen organischen Mitteln; alkoh. KOH u. konz. NH_3 lösen mit tief violetter Farbe. — *3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon* bildet ein in goldgelben Prismen oder Blättchen krystallisierendes K-Salz; zwl. in k. W. Dieses liefert, in sehr verd., k., wss. Lsg. mit Br behandelt, *3-Methyl-4-brom-4-nitro-5-pyrazolon* (VI.); kleine, gelblichweiße Prismen aus Bzl. durch PAe.; F. 84—85° unter Zers.; leicht veränderlich; sll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von Lg. Spaltet beim Erhitzen, besonders gut in Xylol, Stickoxyd u. Brom ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3491—96. 9/12. [16/11.] 1911. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

Arthur James Ewins, *Einige Derivate des 4(5)-Methylglyoxalins.* Das aus dem zuerst von Windaus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 758; C. **1909** I. 1098) beschriebenen 4(5)-Methyl-5(4)-oxymethylglyoxalin dargestellte 4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylglyoxalin (I.) wurde in 4(5)-Methyl-5(4)-aminomethylglyoxalin (II.) und 4(5)-Methyl-5(4)-methylaminomethylglyoxalin (III.) verwandelt; es diente ferner als Ausgangsmaterial für die Synthese des 4(5)-Methyl-5(4)-β-aminoäthylglyoxalins nach einem von Pyman (Journ. Chem Soc. London **99**. 668; C. **1911**. II. 30) angegebenen Verf. P. P. Laidlaw hat festgestellt, daß von den neuen Basen allein die letztere eine stärkere physiologische Wrkg. besitzt, die der des 4(5)-β-Aminoäthylglyoxalins (Pyman, l. c.) ähnlich, aber schwächer als diese ist.

Experimentelles. *4(5)-Methyl-5(4)-oxymethylglyoxalin*, $C_5H_8ON_2$, aus 5 g 4(5)-Methylglyoxalin u. 10 ccm 40%ig. wss. Formaldehyd bei 2-stdg. Erhitzen auf 120°; die über das Pikrat gereinigte Base bildet hexagonale Prismen aus A., F. 138°, sll. in W., A., wl. in anderen organischen Fll. $C_5H_8ON_2 \cdot HCl$, hexagonale Tafeln aus A. + Ä., F. 240—242°, ll. in W., A., zerfließlich. Pikrat, $C_5H_8ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Prismen aus 50%ig. A., F. 180—181°, wl. in k. W., k. A. — *4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylglyoxalin* (I.) wird als Hydrochlorid, $C_5H_7N_2 \cdot HCl$ erhalten, wenn man 5 g 4(5)-Methyl-5(4)-oxymethylglyoxalinhydrochlorid mit ca. 20 ccm Phosphoroxychlorid ca. 15 Min. vorsichtig erhitzt; das Salz bildet rechtwinklige Tafeln aus A., F. 222°, sll. in k. Methylalkohol. — *4(5)-Methyl-5(4)-cyanmethylglyoxalin*, $C_6H_7N_3$, aus 15 g 4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylglyoxalinhydrochlorid in 180 ccm A. beim Eintropfen in eine Lsg. von 50 g KCN in 60 ccm W. bei 0°, rechtwinklige Prismen aus W., F. 163—164°, wl. in k. W., sll. in h. W. Pikrat, Prismen aus W., F. 172°. — *4(5)-Methyl-5(4)-β-aminoäthylglyoxalin* (IV.), aus 2,5 g 4(5)-Methyl-5(4)-cyanmethylglyoxalin bei langsamem Eintragen von 6,5 g Na in die sd. konz. alkoh. Lsg.; $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln aus A., F. 231—232°, swl. in h. A., sll. in k. W. $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HBr$, hexagonale Prismen aus A. + Ä., F. 212°; Pikrat, $C_6H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Krystalle.



4(5)-Methyl-5(4)-methylaminomethylglyoxalin (III.), aus 0,5 g 4(5)-Methyl-5(4)-chlormethylglyoxalin in wenig Methylalkohol beim Eintropfen in 2,5 ccm wss. Methylamin bei 0°; $C_6H_{11}N_3 \cdot 2HCl$, Prismen aus A., F. 246—247°. Pikrat, $C_6H_{11}N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Prismen aus W., F. 222°. — *4(5)-Methyl-5(4)-aminomethylglyoxalin* (II.) wird analog dargestellt; Hydrochlorid, rechtwinklige Prismen aus A., F. 233—234°. Pikrat, $C_5H_9N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Prismen aus W., F. 216—217°. — Alle diese Glyoxaline geben Farbenrkk. mit p-Diazobenzolsulfosäure in alkal. Lsg. und bilden aus verd. Aceton krystallisierbare Phosphorwolframate. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2052 bis 2059. Nov. 1911. London. Herne Hill. The Wellcome Physiol. Research Labb.)

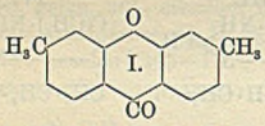
FRANZ.

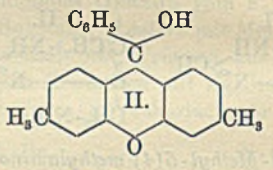
F. Kehrmann und **Joseph Knop**, *Über Carboxoniumverbindungen.* Die früher (LIEBIGS Ann. **372**. 320; C. **1910**. I. 1926) geäußerte Vermutung, daß das 3,6-Dimethylphenylxanthydrol auch ohne molekular gebundene HCl als farbiges Haloidsalz existieren könne, hat ihre Bestätigung gefunden. Mit Mineralsäuren liefert die genannte Substanz leicht gelbe Salze, die viel beständiger sind als die gewöhnlichen Phenylxanthydrolsalze. — *3,6-Dimethylxanthon* (I.), man erhitzt m-Kresotinsäure (F. 177°) und Acetanhydrid 24 Stdn. lang zum Sieden und destilliert; gelblichweiße Nadeln aus sd. A.; F. 172° (korr.); die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt grünliche Fluorescenz, die aber bedeutend schwächer ist als die des Xanthons. — *9-Phenyl-3,6-dimethylxanthydrol* (II.), durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylxanthon; weiß, krystallinisch; F. 152° (korr.). Die Base löst sich in wss. Mineralsäuren auch in Ggw. von ziemlich viel W. leicht zu reingelben, grünlich fluorescierenden Lsgg. der Salze, die deutlich bitter schmecken. In den konz. salzsauren und bromwasserstoffsauren Lsgg. erfolgt langsam Zers. unter Abscheidung eines harzigen Prod.

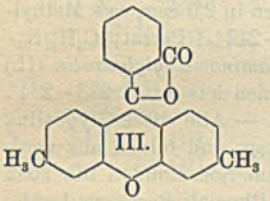
Daß die Oxoniumsalze dieser Base viel wasserbeständiger sind, als diejenigen des Phenylxanthydrols, zeigt sich aus folgendem. Eine Lsg. von 0,05 g Phenylxanthydrol in 1 ccm konz. H_2SO_4 wird durch 5 ccm W. getrübt und durch 40 bis

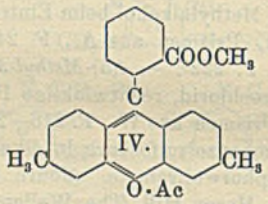
50 ccm entfärbt, während eine ebenso hergestellte Lsg. von Dimethylphenylxanthydrol mit 5 l W. verd. werden kann, ohne daß eine merkliche Abschwächung der Farbintensität erfolgt. Die Lsg. bleibt viele Stunden lang gelb und grün fluorescierend, ohne daß ein Nd. entsteht. — Ein einheitliches krystallisiertes Chlorid konnte nicht erhalten werden. Dagegen liefert das Hydrol mit konz. HBr ein in dicken, orangeroten Prismen krystallisierendes Bromid, welches 26,8% Br enthält, während sich für das n. einsäurige Salz 21,91, für das zweisäurige 35,87% Br berechnen. Aus verd. HBr-Lsg. erhält man durch Aussalzen mit gesättigter, wss. NaBr-Lsg. eine Krystallisation schimmernder, goldgelber Nadeln, die sich langsam in ziemlich dicke Prismen verwandeln; anscheinend liegt hier eine Mischung von etwa 2 Tln. n. mit 1 Tl. zweisäurigem Bromid vor. — Versetzt man eine ziemlich verd., nicht so stark saure Chloridlsg. mit wss. KJ-Lsg., so krystallisiert das n., farbige Jodid, $C_{21}H_{17}OJ$, in schwärzlichgrünen, glänzenden, blätterigen Krystallen. Beim Waschen mit sehr verd., wss. HJ gehen geringe Mengen des Salzes mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lsg.

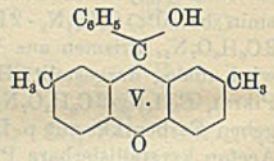
Esterifizierung des 3,6-Dimethylfluorans (III.). Man gewinnt das Fluoran durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid, m-Kresol und Chlorzink auf 140—150°. — *3,6-Dimethyl-9-phenylxanthonium-o-carbonsäuremethylester* (IV.); das











n. farbige Chlorid, $C_{23}H_{19}O_3Cl + 3H_2O$ (nach 14-tägigem Trocknen $2H_2O$), wird erhalten, wenn man Dimethylfluoran mit Methylalkohol + HCl esterifiziert u. mit NaCl behandelt; es bildet orangegelbe, lange, glänzende Nadeln. Die Lsgg. trüben sich bald infolge von geringer Hydrolyse, die durch wenig verd. HCl verhindert wird. — Bromid, aus Chloridlsg. durch NaBr; orangegelbe Krystalle; ll. in W. — Jodid, $C_{23}H_{19}O_3J$, aus den ziemlich verd. wss. Lsgg. von Chlorid oder Bromid durch KJ-Lsg.; dunkelgrüne Nadeln; in viel W. mit gelber Farbe l. — Chloroplatinat, $(C_{23}H_{19}O_3Cl)_2PtCl_4$, gelbes, schweres Krystallpulver. — *3,6-Dimethyl-9-phenylxanthonium-o-carbonsäureäthylester*, wird analog dem Methylester gewonnen. Chlorid, zerfließlich, läßt sich nicht aussalzen. — Bromid, sll. — Jodid, $C_{24}H_{21}O_3J$, dunkelgrüner, schwerer, krystallinischer Nd. durch Fällen mit KJ. — Chloroplatinat, $(C_{24}H_{21}O_3Cl)_2PtCl_4$. — Das *9-Phenyl-2,7-dimethylxanthydrol* (V.) bildet Oxoniumsalze, welche wesentlich rotstichiger sind, als die des 3,6-Isomeren, und welche schon durch wenig W. vollkommen hydrolysiert werden (ähnlich wie die Salze des Phenylxanthoniums). — $FeCl_3$-Doppelsalz, $C_{21}H_{17}OCl, FeCl_3$, orangerote, dicke, glänzende Prismen; wird durch W. sofort zers. Das aus diesem Salz durch Behandeln mit Soda gewonnene Phenyldimethylxanthydrol, $C_{21}H_{18}O_2$, bildet einen weißen, flockig-krystallinischen Nd. aus konz. HCl durch W. Die Lsg. von 0,05 g in 1 ccm konz. H_2SO_4 ist intensiv orangerot und fluoresciert sehr

stark grünlichgelb. Auf Zusatz von 10 ccm Eiswasser tritt starke Trübung unter teilweiser Fällung des Carbinols, von 50 ccm fast völlige Ausscheidung unter Entfärbung ein. — Auch die Oxoniumsalze des 2,7-Dimethylphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters (GREEN, KING) scheinen viel weniger wasserbeständig zu sein als die isomeren 3,6-Derivate. — Aus den Unterss. geht hervor, daß sämtliche Xanthoniumsalze analog konstituiert sind; sie müssen entweder Carbonium- oder Oxoniumsalze sein. Da nur die Formulierung als Oxoniumsalze die völlige Analogie mit den Azoxonium-, Azthionium-, Acridinium- und Azoniumsalzen hervortreten läßt, so dürfte die Carboniumformulierung für die Salze nicht mehr in Betracht kommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3505—13. 9/12. [21/11.] 1911. Lausanne. Organ. Lab. der Univ.) JOST.

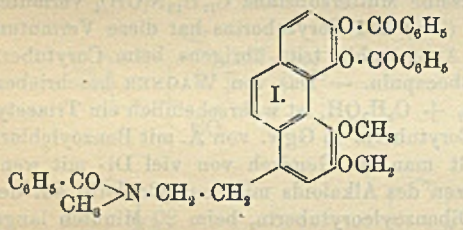
J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide* (*Corytuberin*). 11. Mitteilung. (Vgl. GADAMER u. WAGNER, Arch. der Pharm. **240**. 102; C. **1902**. I. 820; GADAMER und KUNTZE, S. 35.) Analysen von sorgfältig gereinigtem Corytuberin führten zu einer Änderung der Zus. von $C_{19}H_{23}O_4N \cdot 5\,H_2O$ in $C_{19}H_{21}O_4N \cdot 5\,H_2O$. Weitere Unterss. ergaben, daß sich diese Formel in $C_{17}H_{13}N(OH)_2(OCH_3)_2$ auflösen läßt. Ein Vergleich dieser Formel mit derjenigen des Bulbocapnins, $C_{17}H_{13}N(OH)(OCH_3)(O_2CH_2)$, läßt für beide Alkaloide dieselbe Muttersubstanz $C_{17}H_{13}N(OH)_4$ vermuten. Die nähere Unters. des Bulbocapnins (l. c.) und Corytuberins hat diese Vermutung bestätigt. Die Ähnlichkeit mit dem Apomorphin tritt übrigens beim Corytuberin noch deutlicher hervor, wie beim Bulbocapnin. — Das von WAGNER beschriebene *Diacetylcorytuberin*, $C_{19}H_{19}O_4N(C_2H_3O)_2 + C_2H_5OH$, ist wahrscheinlich ein Triacetylderivat gewesen. — Behandelt man Corytuberin in Ggw. von Ä. mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN, so erhält man ein Gemisch von viel Di- mit wenig Monobenzoylcorytuberin. Beim Erhitzen des Alkaloids mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade entsteht nahezu reines Dibenzoylcorytuberin, beim 20 Minuten langen Kochen dagegen das Tribenzoylcorytuberin (I.). Mono- und Dibenzoylcorytuberin sind opt.-akt., zur Salzbildung befähigte Basen, von denen die erste in Natronlauge l., die letztere unl. ist. Dadurch ist die Ggw. von zwei OH-Gruppen im Corytuberinmolekül bewiesen. Das Tribenzoylcorytuberin ist dagegen opt.-inaktiv und besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

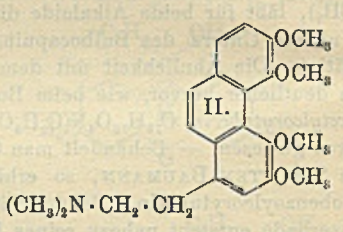
Die Oxydation des Tribenzoylcorytuberins, $C_{19}H_{18}O_4N(COC_6H_5)_3$, mit CrO_3 in Ggw. von Eg. verlief ganz ähnlich, wie diejenige des Tribenzoylapomorphins (PSCHORR und SPANGENBERG), nur gelang es nicht, das zweifellos entstandene Chinon krystallinisch zu erhalten, bezw. das zugehörige Hydrazid u. Azin in reiner Form darzustellen. Die Methylierung des Corytuberins mit Dimethylsulfat in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Methylat nach PSCHORR u. KARO führte nicht zum Corytuberindimethylätherdimethylsulfat, sondern im besten Falle nur zu einem Gemisch zweier Corytuberinmonomethylätherdimethylsulfate, zum Teil sogar nur zum Corytuberindimethylsulfat. Durch Einw. von Diazomethan auf eine absol.-äth. Suspension von wasserfreiem Corytuberin wurde ein Gemisch zweier in Ä. l. Monomethyläther (*Corydin*, F. 125° unter Zers., u. *Isocorydin*, F. 185°), u. ein in Ä. unl., am N methylierter Körper erhalten, welch letzterer im wesentlichen aus einem Gemisch zweier isomerer, in W. mit stark alkal. Rk. ll. Corytuberinmonomethyläthermethylhydroxyde bestand.

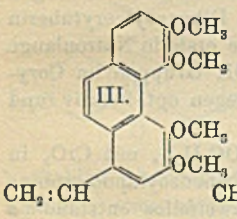
Corytuberindimethyläther wurde bei der Methylierung mit Diazomethan nicht erhalten, vermutlich deshalb nicht, weil das freie Corytuberin nur ein Phenolhydroxyl in freiem Zustande enthält, während das zweite betainartig gebunden ist. In sehr schlechter Ausbeute erhält man den Dimethyläther, wenn man eine Anreibung von Corytuberinmonomethylätherchlorhydrat in Amyl- oder Isobutylalkohol mit einer konz. Lsg. von Diazomethan in Ä. behandelt, dagegen wurde der Dimethyl-

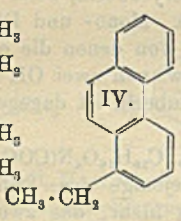
äther in befriedigender Ausbeute (50%) neben quartären Basen erhalten, als Diazomethan in statu nascendi auf Corytuberin in Ggw. von Isoamyläther zur Einw. gebracht wurde. Eine vollständige Methylierung am O und N wurde endlich erreicht, als man das Corytuberinmonomethylätherdimethylsulfat mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat schüttelte und allmählich mit konz. Natronlauge in dem Maße versetzte, daß die auftretende saure Rk. eben in eine alkal. umgewandelt wurde.

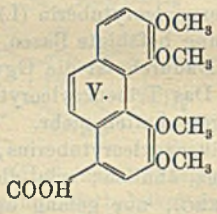
Das Corytuberindimethylätherdimethylsulfat geht bei mehrstündigem Kochen mit Natronlauge in eine Methinbase (II.) über, die nicht krystallisierbar zu sein scheint. Das Jodmethylat oder Dimethylsulfat dieser Methinbase spaltet mit Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erwärmen Trimethylamin ab unter B. eines sich ziemlich leicht polymerisierenden Vinyltetramethoxyphenanthrens (III). Dieses lieferte bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ eine Tetramethoxyphenanthrencarbonsäure (V.) und bei der Zinkstaubdest. dasselbe α-Äthylphenanthren (IV.), welches Pschorr und Karo aus Apomorphin erhalten haben. Damit ist bewiesen, daß dem Corytuberin (VI.) (und ebenso dem Corydin) das Ringsystem des Apomorphins, welches von Kuntze (l. c.) auch im Bulbocapnin nachgewiesen worden ist, zukommt.

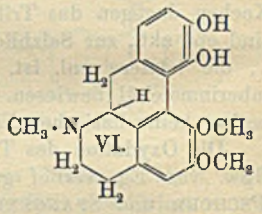












Experimenteller Teil. Zur Gewinnung des *Corytuberins* befreit man den ursprünglichen alkoh. Auszug der Knollen im Wasserbade vom A. und verrührt den Rückstand allmählich mit so viel w. W., daß die Lsg. etwa doppelt soviel wiegt, wie die angewandte Droge. Man filtriert nach beendigtem Absetzen und ermittelt in einer Probe die Menge NH_3, welche notwendig ist, damit nach Ausfällung der Alkaloide noch ein sehr geringer, am Geruch erkennbarer Überschuß an NH_3 vorhanden ist. Hierauf schüttelt man die Extraktlsg. mit dem halben Volumen Ä. durch, setzt dann die vorher berechnete Menge NH_3 zu, schüttelt sofort durch, zieht die wss. Schicht möglichst rasch ab und schüttelt sie nochmals mit dem halben Volumen Ä. aus. Nach kurzer Zeit beginnt das Corytuberin aus der äth. Lsg. auszukrystallisieren. Ausbeute 0,7—1,5%. Die Reinigung des Corytuberins erfolgt am besten über das Sulfat. Reines Corytuberin, $C_{19}H_{21}O_4N \cdot 5H_2O$, bildet weiße, an der Luft rasch grau werdende Blättchen, F. ca. 240° unter Zers., l. in h. W. zu ca 1‰, zl. in A., unl. in Ä., wl. in Chlf. und Essigester, ll. in Alkalien, die aber in großem Überschuß wieder aussalzend wirken. Die früher beobachtete violette Fluorescenz in alkoh. Lsg. kommt dem reinen Alkaloid nicht zu. Wird über H_2SO_4 wasserfrei, zieht aber an der Luft rasch ein Mol. W. wieder

an. Neigt zur B. innerer Salze und bildet manchmal auch mit dem neutralen Salz basische Salze von wechselnder Zus. $C_{19}H_{21}O_4N \cdot HCl$, derbe Krystalle, zwl. in W.

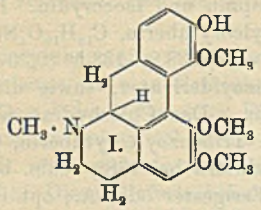
Monobenzoylcorytuberin, $C_{19}H_{20}O_4N(COC_6H_5)$, Krystalldrusen aus Ä., F. 211 bis 214°, $[\alpha]_D^{20} = +151{,}5°$ (0,2479 g gel. in Chlf. zu 25 ccm), l. in Natronlauge, wird durch FRÖHDES Reagens dunkelblau mit einem Stich ins Violette gefärbt, entspricht also in seiner Konfiguration dem Bulbocapnin und Isocorydin. Das Chlorhydrat wird erst durch viel HCl gefällt. — Dibenzoylcorytuberin, $C_{19}H_{19}O_4N(COC_6H_5)_2$, amorph; ll. in A., Ä., Chlf., F. 135—140°, $[\alpha]_D^{20} = +128{,}8—133{,}5°$ (0,2678 g gelöst in Chlf. zu 25 ccm). Die äth. Lsg. des Dibenzoylderivates, sowie die wss. des zugehörigen Chlorhydrats sind kolloidaler Natur. Das Chlorhydrat wird schon durch wenig HCl aus der wss. Lsg. gefällt. — Tribenzoylcorytuberin, $C_{19}H_{18}O_4N(COC_6H_5)_3$, fast farblose, kleine Drusen aus A., sintern bei 138°, schm. bei 140 bis 142°, ll. in Chlf., fast unl. in Ä., leichter in h. Essigester oder A.; opt.-inaktiv.

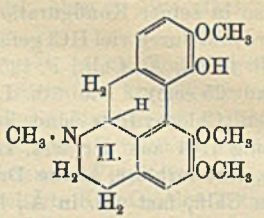
Corytuberindimethyläther, aus Corytuberin und Diazomethan in statu nascendi (Nitrosomethylurethan u. 25%ig. methylalkoh. Kalilauge) in isoamyläth. Suspension, konnte bisher nicht krystallinisch erhalten werden; ll. in A., Ä., PAe., gibt mit den üblichen Alkaloidreagenzien nur sehr geringfügige Färbungen. l-Ditartrat, swl., zu Drusen angeordnete Nadeln, F. 219—224° unter Zers., $[\alpha]_D^{20} = +150°$ (0,2005 g gel. in W. zu 25 ccm). Das Bromhydrat krystallisiert ebenfalls. — *Dimethylcorytuberinmethylchlorid*, $C_{22}H_{28}O_4NCl$, aus Corytuberin u. Dimethylsulfat in neutraler oder ganz schwach alkal., wss. Lsg. Wird über das $HgCl_2$-Doppelsalz gereinigt. Nadeln, sll. in W., Zersetzungspunkt 234—237°, $[\alpha]_D^{20} = +197{,}40$ (in W., c = 1,0104). $C_{22}H_{28}O_4N \cdot AuCl_4$, rote Krystalle, die sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren lassen, sintern bei 93°, schm. bei 160° unter Aufschäumen.

Dimethylcorytuberinmethin, $C_{22}H_{27}O_4N$, zähflüssige, honiggelbe bis braune M. Chlorhydrat und Sulfat krystallisieren in sll. Nadeln. Die Base ist opt.-inaktiv. Jodmethylat, $C_{22}H_{27}O_4N \cdot CH_3J$, gelbliche Nadeln, F. oberhalb 260°. Methylsulfat, gelbliche Nadeln, leicht löslich in W. — *3,4,5,6-Tetramethoxy-8-vinylphenanthren*, $C_{14}H_5(OCH_3)_4 \cdot CH : CH_2$, Krystallmasse aus Ä., F. 69°, sehr leicht löslich in Ä. und A., polymerisiert sich sehr leicht. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 violett, dann blaugrün, schließlich blau, mit HNO_3 dunkelrotbraun, mit ERDMANNS Reagens dunkelblaugrün, mit FRÖHDES Reagens grün, mit MANDELINS Reagens grün, dunkelgrün und bläulichgrün. Das in Ä. unl., in Chlf. ll. Polymerisationsprod. beginnt bei 180° zu sintern und ist erst bei 200° klar geschmolzen. Mit Brom in Chloroformlsg. bildet das Tetramethoxyvinylphenanthren bald ein Pentabromid, $C_{20}H_{17}O_4Br_5$, weiße Krystalle (nicht umkrystalliert), F. 175—178°, bald ein Hexabromid, $C_{20}H_{18}O_4Br_6$, sintert bei 178°, schm. bei 185° unter Aufschäumen, geht beim Umkrystallisieren aus Eg. in ein bei 185° unter Aufschäumen schm. Pentabromid über. — *3,4,5,6-Tetramethoxy-8-phenanthrencarbonsäure*, $C_{14}H_5(OCH_3)_4 \cdot COOH$, rötliche Blättchen oder Drusen aus verd. A., F. 154—156° im ROTHschen App., 165—167° unter vorherigem Sintern bei raschem Erhitzen im H_2SO_4-Bade. (Arch. der Pharm. **249**. 641—69. 2/12. 1911. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide.* (*Corydin, Isocorydin.*) 12. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref., sowie GADAMER und ZIEGENBEIN, Arch. der Pharm. **240**. 96; C. **1902**. I. 880.) Wie aus dem vorst. Ref. hervorgeht, ist der Corytuberinmonomethyläther vom F. 124—125° identisch mit dem natürlichen *Corydin* (I.), während der Methyläther vom F. 185° mit dem Corydin isomer ist und den Namen *Isocorydin* (II.) erhalten hat. Beiden Alkaloiden kommt die Formel $C_{20}H_{23}O_4N$ zu. Das von ZIEGENBEIN s. Z. dargestellte Corydinnitrat dürfte ein schwach basisches Salz gewesen sein. Das Corydin krystallisiert aus A. mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, der erst durch Trocknen im Vakuum anfangs bei 50—60°, später bei

90—100° völlig entfernt werden kann. Völlig krystallalkoholfreies Corydin schm. bei 149° ohne Aufschäumen; tetragonal trapezoedrische (K. Blass) Krystalle aus absol. Ä., a : c = 1 : 0,39896, $[\alpha]_D^{20}$ = +205,4° (in Chlf., c = 1,592). Das Isocorydin, F. 185°, krystallisiert in glänzenden, viereckigen Täfelchen, schwerer l. in Ä., als das Corydin, $[\alpha]_D^{20}$ = +195,3° (in Chlf., c = 1,60). Das Chlorhydrat ist





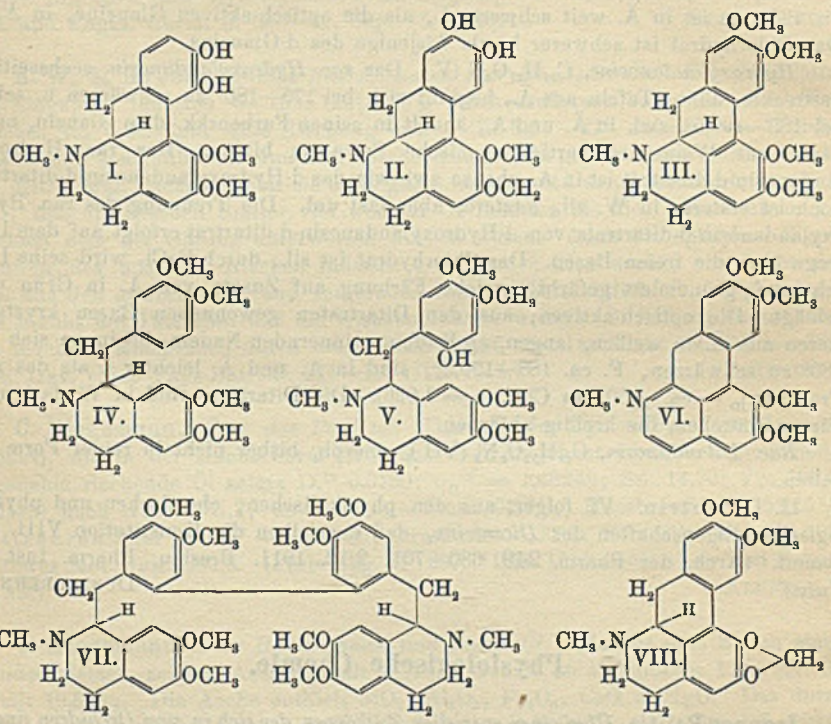
in W. ll., das Sulfat konnte nicht krystallisiert erhalten werden. In seinen Farbenrkk. unterscheidet sich das Isocorydin scharf vom Corydin, ähnelt aber sehr dem Bulbocapnin.

Durch Jodmethyl werden Corydin u. Isocorydin leicht in gut krystallisierende Methyljodide verwandelt. Ein Gemisch der entsprechenden Methylchloride bildet sich auch (vgl. vorst. Ref.) bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Corytuberin bei Ggw. von Alkali, wenn man das primär entstandene Dimethylsulfat in das Chlorid (z. B. durch Fällen mit $HgCl_2$ und Zerlegen des Nd. mit H_2S) überführt. — Durch Erhitzen mit alkoh. Jodlsg. wird Isocorydin ähnlich dem Bulbocapin verändert; bei Anwendung von 4 Atomen Jod auf 1 Mol. Base bleibt ein Teil derselben unverändert, während der andere zu einem fast schwarzgrünen, kohleartigem, in Chlf. mit grüner Farbe l. Körper oxydiert wird. Corydin liefert bei der gleichen Behandlung das gelbgefärbte, berberinähnliche Dehydrocorydinjodid, welches nicht mehr optisch-aktiv ist. Bei der Reduktion mittels Zn und verd. H_2SO_4 geht das Dehydrocorydinjodid in *rac. Corydin*, F. 165—167°, über, welches mit Hilfe der beiden Weinsäuren in die optischen Antipoden zerlegt werden konnte. Das so gewonnene *l-Corydin* gleicht bis auf das $[\alpha]_D^{20}$ = —206,2° (in Chlf., c = 1,60) dem natürlichen d-Corydin.

Experimenteller Teil. Das in der Kälte bereitete *Corydinjodmethylat* schm. bei 190—191°, $[\alpha]_D^{20}$ = +157,3° (in 50%ig. A., c = 1,0116), das sich in der Siedehitze in kompakteren Krystallen abscheidende Jodmethylat schm. erst oberhalb 200°, $[\alpha]_D^{20}$ = +154,6° (c = 1,0152). Zus. in beiden Fällen $C_{21}H_{26}O_4NJ + 1{,}5H_2O$. — Das *Isocorydinjodmethylat* krystallisiert wasserfrei; F. 213—214° unter Zers., $[\alpha]_D^{20}$ = +143,3° (c = 1,0172). Beide Jodmethylate sind in A. swl. Das Corydinjodmethylat ist in W. ll., das Isocorydinjodmethylat swl. In 50%ig. A. sind beide Verbb. zll. Die wss. Lsg. des Corydinjodmethylats fluoresciert auf Zusatz von NH_3 blauviolett, diejenige des Isocorydinjodmethylats schwach grünlich. — *Dehydrocorydinjodid*, derbe, honigfarbene Krystalle aus W.; die wss. Lsg. wird durch Natronlauge rot gefärbt. (Arch. der Pharm. **249**. 669—80. 2/12. 1911. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) Düsterbehn.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide (Untergruppe des Glaucins)*. 13. Mitteilung. I. Synthese des Glaucins (Laudanosin, Hydroxylaudanosin, Dilaudanosin). Die Konstitutionsformel des Corytuberins (s. vorst. Ref.) ist hinsichtlich der Stellung der beiden Phenolhydroxyle noch willkürlich. Die Möglichkeit eines Beweises dafür, daß dem *Corytuberin* die Formel I. und nicht die Formel II. zukommt, schien die von Pschorr ausgearbeitete Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase (Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 37. 1920; C. 1904. II. 127) zu bieten. Einen sicheren Beweis für diese Überführung hat PSCHORR aber nicht erbracht, da ihm die Isolierung des Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverins nicht gelungen ist. Diese Verb. mußte identisch sein mit dem rac. Corytuberindimethyläther, wenn dem Corytuberin die Formel II. zukam, hingegen damit isomer, wenn die Formel I. die Konstitution des Corytuberins wiedergibt. Das von PSCHORR in krystallinischer Form erhaltene angebliche Jodmethylat des Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverins vom F. 215° (korr.) ist wahrscheinlich nur das rac. Laudanosinjodmethylat gewesen, denn das *rac. Glaucinjodmethylat*, welches mit PSCHORRs Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverinjodmethylat hätte identisch sein müssen, schm. erst bei 218—220° (unkorr.) oder 224—226° (korr.).



Bei der Wiederholung der PSCHORRschen Synthese stellte sich heraus, daß bei der Zers. des Diazolaudanosinsulfats durch Kupferpulver ein Gemisch von rac. Glaucin (bezw. Dehydroglaucin), *rac. Laudanosin* (IV.), rac. Hydroxylaudanosin und rac. Dilaudanosin neben einem flockigen, graubraunen, in Ä. unl. Oxydationsprod. entsteht. Das rac. Glaucin ist identisch mit dem von PSCHORR gesuchten *Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverin* und entspricht daher der Formel III.; zugleich ergibt sich hieraus, daß, da der Corytuberindimethyläther mit dem Glaucin nicht identisch, sondern nur isomer ist, dem Corytuberin die Formel I. zukommt, und Bulbocapnin und Corydin demselben Typ angehören müssen. — rac. Glaucin und rac. Laudanosin sind die Hauptprodd. der Rk. Die Ausbeute an rac. Hydroxylaudanosin ist eine verhältnismäßig geringe, weil es bei der Diazotierung größtenteils oxydiert wird. Das rac. Dilaudanosin bildet sich von vornherein nur in geringer Menge. Der zur B. des Laudanosins und Dilaudanosins erforderliche H wird vom Glaucin, welches dabei teilweise in gelbes Dehydroglaucin (VI.) über-

geht, und vom Hydroxylaudanosin, aus dem sich das oben erwähnte graubraune Oxydationsprod. bildet, geliefert.

Experimenteller Teil. *Aminolaudanosin*, schwach bräunliche, lockere Nadeln aus Essigester, F. 145°. — *Glaucin*, $C_{21}H_{25}O_4N$. Die Ditartrate sind in W. ll., in absol. A. so gut wie unl. u. werden als glanzlose Nadeln oder knopfförmige Warzen gewonnen; $[\alpha]_D = \pm 33°$ in 1,6%ig. wss. Lsg. Die aus den Ditartraten gewonnenen *d-* u. *l-Glaucine* zeigen den F. 119—120° des natürlichen Glaucins u. das $[\alpha]_D = \pm 115{,}4°$ in 2,6%ig. alkoh. Lsg. Glaucin wird durch MARQUIS' Reagens erst blau, dann schmutzig-rotviolett, endlich rot, durch LAFONS Reagens erst dunkelblau, dann dunkelgrün und endlich dunkelviolett gefärbt. Das Glaucin ist in amorphem Zustande in verd. Natronlauge zl. Das *rac. Glaucin* schm. bei 137 bis 139°, es ist in Ä. weit schwerer l., als die optisch-aktiven Glaucine, in A. ll. Das Chlorhydrat ist schwerer l., als dasjenige des d-Glaucins.

Hydroxylaudanosine, $C_{21}H_{27}O_5N$ (V.). Das *rac. Hydroxylaudanosin*, sechsseitige, gestreckte, dünne Tafeln aus Ä., beginnt sich bei 175—180° zu schwärzen u. schm. bei 189—190,5°, zwl. in Ä. und A., ähnelt in seinen Farbenrkk. dem Glaucin, neigt dazu, mit Weinsäure partiellracemische Salze zu bilden. Das rac. Hydroxylaudanosin-d-ditartrat ist in A. ebenso swl. wie das d-Hydroxylaudanosin-d-ditartrat, doch ist ersteres in W. zll., letzteres aber fast unl. Die Trennung des rac. Hydroxylaudanosin-d-ditartrats vom l-Hydroxylaudanosin-d-ditartrat erfolgt auf dem Umwege über die freien Basen. Das Chlorhydrat ist sll.; durch $FeCl_3$ wird seine Lsg. schmutzig-grünviolett gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von A. in Grün umschlägt. Die optisch-aktiven, aus den Ditartraten gewonnenen Basen krystallisieren aus Ä. in weißen, langen, an Kaffein erinnernden Nadeln, beginnen sich bei 180° zu schwärzen, F. ca. 188—190,5°, sind in A. und Ä. leichter l. als das rac. Prod.; $[\alpha]_D$ = ca. $\pm 50°$ (in Chlf., c = 1,096). Die Ditartrate sind in W. fast unl., dünne Blättchen, die kreidig abfärben.

Rac. Dilaudanosin, $C_{42}H_{52}O_6N_2$ (VII.), amorph, bisher nicht in reiner Form erhalten.

II. Dicentrin. Vf. folgert aus den physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften des *Dicentrins*, daß demselben die Konstitution VIII. zukommt. (Arch. der Pharm. **249**. 680—701. 2/12. 1911. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Joannes Politis, *Über einen speziellen Zellkörper, der sich in zwei Orchideen findet.* Vf. beobachtete in den beiden Orchideen Coelogyne Cristata Lindl. und Eria stellata Lindl. die Ggw. eines besonderen, bisher in der Literatur nicht beschriebenen *Zellkörpers*, der aus dem Protoplast durch Neubildung entsteht. Der neue Körper zeigt die Rkk. der Proteinsubstanzen und des Tannins und vergeht nicht während des Lebens der Zellen, in denen er sich findet. Seine biologische Bedeutung ist noch nicht aufgeklärt; er dürfte dem vom Vf. vor kurzem beschriebenen *Cyanoplast* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 828; C. **1911**. II. 882) nahestehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 343—48. 1/10. 1911. Pavia. Botan. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Joannes Politis, *Über die Gegenwart von Glykogen in den Phanerogamen und über seine Beziehung zum Calciumoxalat.* Glykogen, welches bisher bei den Pflanzen mit Sicherheit nur in Kryptogamen (Mixomyceten, Hypomyceten u. Cyanophyceen) nachgewiesen wurde, fand Vf. auch in mehreren Phanerogamen, wie in Orchis

Morio Linn., Bletia hyacinthina Ait., Billbergia nutans Wendl. und Pitcairnia xanthocalyx Mart. Der Pflanzenschleim der Knollen von Orchis, bisher für celluloseartig gehalten, verhält sich wie Glykogen. Zwischen Glykogen und Calciumoxalat bestehen offenbar Beziehungen, da sich das Glykogen konstant in den Zellen bildet, in denen später das Calciumoxalat erscheint. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. II. 431—39. 15/10. 1911. Pavia. Botanisches Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

W. G. Taggart, *Die Anwesenheit von Lävan im Zucker.* Vf. hat das *Lävan* aus der Zuckerlsg. isoliert. Eine 14%ig. Lsg. von Zucker wird mit Hefe vergoren, filtriert und eingeengt. Durch Zusatz von alkal. A. fällt das Lävan aus. α_D = —0,24 und 0,35. Das hydrolysierte Prod. zeigt α_D = —0,51 und 0,72. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 646—47. Sept. [3/7.] 1911.) STEINHORST.

A. W. K. de Jong, *Einige Beobachtungen über ätherische Öle.* Patschuliblätter aus Singapore lieferten 6—10% (auf 100 g Trockensubstanz berechnet) äth. Öles, welches im 5 cm-Rohr eine Drehung von —25 bis —27° aufwies. — Wurden javanische Patschuliblätter einmal in frischem, sodann in getrocknetem Zustande, und ein drittes Mal, nachdem man sie hatte gären lassen, mit Dampf destilliert, so zeigte sich, daß die frischen Blätter viel weniger Öl lieferten als die, welche zuvor getrocknet oder der Gärung unterworfen worden waren. Auch die optischen Eigenschaften des aus den frischen Blättern gewonnenen Öles wichen von denen des Öles aus den getrockneten und vergorenen Blättern beträchtlich ab. Wahrscheinlich beruht die Tatsache, daß die frischen Blätter weniger Öl liefern, darauf, daß die feuchten Membranen durch den Wasserdampf nicht so leicht zerstört werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 211—19. 1/12. 1911.) HENLE.

C. Niegemann, *Über das Perillaöl.* Das aus der Egoma-Seed (perilla oscimoides), die in der Mandschurei mehr und mehr angebaut wird, erhaltene helle, angenehm riechende Öl zeigte $D.^{15}$ 0,9180; n_D^{15} = 1,48249; SZ. 14,70; VZ. 188,6; Jodzahl nach HÜBL 181,2; unverseifbare Stoffe 0,37%; Hexabromidzahl 51,15%. Fettsäuren 95,87%; n_D^{60} = 1,46189; Oxysäuren 16,20%; Neutralisationszahl 193; mittleres Mol.-Gew. 290,6. (Farbenztg. **17**. 297. 11/11. 1911. Köln. Lab. von NIEGEMANN.) ALEFELD.

C. Niegemann, *Über Handalsamen und dessen Öl.* Die aus dem Sudan stammenden Samen zeigten Aschengehalt 6,91%; Gehalt an Rohprotein 17,06%; Ölgehalt 19,69%. Die Asche enthielt SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO u. MgO. Das durch Extraktion gewonnene Öl war heller als Leinöl. $D.^{15}$ 0,923; SZ. 3,30; VZ. 183,8; Jodzahl nach HÜBL 129,3; Hexabromidzahl 0,0; unverseifbare Stoffe 0,81%; Trockenzeit bei Zimmertemp. 132 Stdn.; Fettsäuren 94,50%; Oxysäuren 3,96%; feste Fettsäuren 12,37%; fl. Fettsäuren 78,17%; $D.^{18}$ 0,9153; n_D^{60} = 1,45484; Neutralisationszahl 216,8; mittleres Mol.-Gew. 258,8. Das Öl scheint als Speiseöl brauchbar zu sein. (Farbenztg. **17**. 346—47. 18/11. 1911. Köln. Lab. von NIEGEMANN.) ALEFELD.

A. Daniel-Brunet und **C. Rolland**, *Beitrag zum chemischen Studium der Rinderleber.* 49 *Analysen von Rindergalle* und 21 *Analysen von Rinderleber* gaben im Durchschnitt folgende Zahlen: Für 1000 g Galle: 395—630 ccm Blaseninhalt von $D.^{17}$ 1024—1027, 90,3—90,5 g Rückstand im Vakuum, 88,5—92,5 Rückstand bei 1000°, 86,8—89,6 bei 110°, 12,5—14,3 g Asche, 2,38—2,68 g NaCl, 1,31—1,58 Phosphat (P_2O_5), 2,3—2,5 Gesamt-N, 0,016—0,018 Fe, 27,8—28,8 Fett, 15,3—15,8 Gallensalze, 1,15—2,25 Gallen-Nukleoproteide, 1,100—2,130 Lipoide, u. zwar 0,410

bis 0,813 Cholesterin u. 0,690—1,317 Lecithin u. Neutralseifen. Für 1000 g Leber ergaben sich 689—755,2 W., 16,2—20,49 Asche, 28,8—83,4 Glycogen, 0,615—0,683 Harnstoff, 2,9—3,48 Phosphate, 1,95—2,86 NaCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 900—2. [6/11.* 1911.].) GUGGENHEIM.

A. Zimmermann, *Laboratoriumsstudien über Pepsin, Pankreatin und Kombinationen beider Enzyme.* Verss. des Vf. haben im Gegensatz zur U. S. Pharmacopeia (VIII.) ergeben, daß *Pepsin* u. *Pankreatin* sich in gemeinsamer Lsg. $2^1/_2$ Jahre gehalten haben. Lsgg. sind mit gleichen Mengen Glycerin und W. hergestellt. In wss. Lsgg. wirken Alkalien und SS. auf Pankreatin stärker zersetzend als in einer verdünnten Glycerinlsg. Pankreatin. Der Amylosegehalt des Pankreatins wird in einer 50%ig. Glycerin-Salzsäurelsg. zerstört, wenn die Stärke über 0,075 Vol.-% absol. S. beträgt. Lsgg., die lange Zeit mit 0,050 Vol.-% S. gestanden haben, entsprechen noch fast genau der U. S. Pharmacopeia. VIII. Pepsin. In saurer Lsg. ist Pepsin ebenfalls lange Zeit haltbar, in alkal. Lsg. zers. es sich verhältnismäßig sehr leicht. Kombinationen von Pankreatin und Pepsin halten sich ebenfalls in saurer Lsg. von etwa 0,075 Vol.-% Stärke sehr lange in unzersetztem Zustande. Pepsin u. Pankreatin können in trockenem Zustande in allen Mengenverhältnissen vermischt werden, und behält das Pepsin seine proteolytische und das Pankreatin seine amylolytische und tryptische Wrkg. Die Einw. von HCl auf das Trypsin des Pankreatins hat der Vf. genauer untersucht. Eine Reihe von Tabellen vervollständigt die Arbeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 750—53. Okt. 1911. [Nov. 1910.] Brooklyn. N. Y.) STEINHORST.

Emil Abderhalden und **Peter Rona**, *Studien über das Fettspaltungsvermögen des Blutes und des Serums des Hundes unter verschiedenen Bedingungen.* Die Verss. zeigen, daß nach dem Übergang von artfremdem *Fett* in die Blutbahn das Fettspaltungsvermögen des Blutes und ganz besonders des Serums stark ansteigt. Es gilt das allgemeine Gesetz, daß der Organismus, wenn ihm artfremde Stoffe einverleibt werden, diesen durch Abbau ihre spezifische Struktur zu nehmen bestrebt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 30—37. 20/10. [17/8.] 1911. Berlin. Physiolog. Inst. der Tierärztl. Hochschule und biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

W. E. Ringer, *Notiz zur Frage der Quadriurate.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 332; C. **1910**. II. 969; KOHLER, Ztschr. f. physiol. Ch. **72**. 169; C. **1911**. II. TUNNICLIFFE u. ROSENHEIM, The Lancet **78**. I. 1708.) Eine Kritik der bisherigen Unterss. über die Quadriurate ergibt, daß der Beweis für die Nichtexistenz der Quadriurate nicht erbracht ist. Da nun die Quadriurate deutlich krystallinisch erhalten werden können, so kann es sich bei ihnen vielleicht um Mischkrystalle (feste Lsgg.) handeln. Man könnte so die Eigenschaften der Quadriurate erklären, ohne die Existenz von wahren chemischen Verbb., deren Zus. derjenigen der Quadriurate entspricht, annehmen zu müssen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 13—18. 26/10. [15/8.] 1911. Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) KEMPE.

Louis Gaucher, *Über die Verdauung des Caseins.* Verss. an einem Menschen mit Jejunumfistel ergaben für die *Milchverdauung* Feststellungen, welche mit früheren Verss. am Hund (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 53; C. **1909**. I. 669) übereinstimmen. Danach erfolgt die Koagulation der Milch im Magen nicht momentan, ein Teil passiert den Pylorus im ungeronnenen Zustand, gemengt mit den durch die Magenperistaltik zerriebenen Caseinknollen. Peptonisierung erfolgt erst im Dünndarm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 891—93. [6/11.* 1911.].) GUGGENHEIM.

A. Desgrez, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die Giftigkeit der Nitrile und der Amide.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1707; C. **1911**. II. 480) festgestellte größere Giftigkeit der Acetylencyanide gegenüber dem Acetonitril gab Veranlassung zu einer *vergleichenden Toxiditätsprüfung homologer Nitrile der Acetylen-, Äthylen- und Äthanreihe.* Dadurch sollte festgestellt werden, ob der Sättigungsgrad des Kohlenwasserstoffradikals die Giftigkeit der Verbb. beeinflußt. Es wurden die letalen Dosen der in nachstehender Tabelle erwähnten Verbb. durch intravenöse Injektion an Kaninchen oder subcutane Injektion an Meerschweinchen bestimmt, wobei bei intravenöser Injektion der Tod innerhalb 10 Minuten, bei subcutaner innerhalb 12 Stunden zu erfolgen hatte. Waren die Substanzen nicht in W. l., so wurde entweder 14%ig. A. oder Olivenöl als Lösungsmittel verwendet.

Verwendete Substanz:	Letale Dosis bei: Intravenöser Injektion (Kaninchen)	Letale Dosis bei: Subcutaner Injektion (Meerschweinchen)	Verwendete Substanz:	Letale Dosis bei: Intravenöser Injektion (Kaninchen)	Letale Dosis bei: Subcutaner Injektion (Meerschweinchen)
Cyanacetylen . . .	0,0147	0,048	*Cinnamonitril* . . .	0,034	0,13
Phenylpropiolnitril .	0,01	0,11	*Acetonitril*	2,65	—
Amylpropiolnitril .	—	0,19	*Propionitril* . . .	1,08	—
Hexylpropiolnitril .	—	0,14	*Butyronitril* . . .	0,10	—
Acrylnitril	0,085	0,110	*Capronitril*	0,042	0,31
Crotonitril	0,06	0,23	*Hydrocinnamonitril* .	0,039	0,15

Die Giftigkeit der Nitrile nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Sie ist bei den aromatischen Substanzen größer als bei den aliphatischen von entsprechendem Molekulargewicht. Die aus der Tabelle ersichtliche größere Giftigkeit der ungesättigten Verbb. braucht nicht durch eine primäre Wasseranlagerung und sekundäre HCN-Abspaltung erklärt zu werden, denn die Giftigkeiten der entsprechenden Amide — *Acrylamid* (0,19 g), *Cinnamylamid* (0,062 g), *Amylpropiolamid* (0,036 g), *Propionamid* (0,23 g), *Hydrocinnamylamid* (0,09 g), *Hexylpropiolamid* (0,02 g) —, bei denen solche Rkk. nicht ohne weiteres denkbar sind, stehen zueinander in derselben Beziehung. (Die für Kaninchen, bei intravenöser Injektion letale Dosis ist den einzelnen Amiden jeweilen in Klammern beigefügt.) Der Charakter der Nichtsättigung ist also eine genügende Bedingung für erhöhte Toxidität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 895—98. [6/11.* 1911.].) GUGGENHEIM.

Alfredo Chistoni, *Pharmakologische Untersuchungen über Pikrotoxin, Pikrotin und Pikrotoxinin.* Die pharmakologische Prüfung dieser 3 Substanzen an verschiedenen Warm- u. Kaltblütern hatte folgende Ergebnisse: Das *Pikrotin*, $C_{15}H_{18}O_7$, die eine der beiden Komponenten des Pikrotoxins, ist unwirksam. Das *Pikrotoxin*, $C_{30}H_{34}O_{13}$, selbst und die andere Komponente, das *Pikrotoxinin*, $C_{15}H_{16}O_6$, zeigten die bekannten krampferregenden Wrkgg. Am empfindlichsten sind Fische, Amphibien u. Reptilien. Für Pikrotoxin sind die letalen Dosen 0,4 mg beim Frosch, 0,7 beim Maulwurf, 8 mg pro kg Meerschweinchen, 2,8 mg pro kg Kaninchen, 2,2 mg pro kg Hund, für Pikrotoxin 0,2 mg beim Frosch, 0,4 mg beim Maulwurf, 4 mg pro kg Meerschweinchen, 1,6 mg pro kg Kaninchen, 1,1 mg pro kg Hund. Die längere Zeit dauernde Verabreichung kleinerer Dosen von Pikrotoxin und Pikrotoxinin bewirkt weder Kumulations-, noch Gewöhnungserscheinungen. Das per os einverleibte Pikrotoxin wird vollständig resorbiert und teilweise durch die Nieren ausgeschieden. Das Pikrotin wird auch durch die Nieren ausgeschieden; ein kleiner

Teil findet sich unresorbiert in den Faeces. Das Pikrotoxinin findet sich weder in den Faeces, noch im Harn.

Bei den Säugetieren liegt die Ursache der Krampfphänomene in einer Reizung des Bulbus, bei den Kaltblütern (Fröschen, Tritonen, Kröten) macht sich noch eine sekundäre Wrkg. auf das Rückenmark geltend. Pikrotoxin und Pikrotoxinin bewirken bei den Kaltblütern eine starke Vermehrung der Hautsekretion, bei den Säugetieren eine beträchtliche Zunahme der Speichel- und Tränenabsonderung. Unter dem Einfluß der beiden Gifte wird die Nierensekretion vollständig und definitiv sistiert. (Arch. d. Farmacol. sperim. **12**. 385—417. 1/11. 1911. Neapel. Pharmakol. u. Therap. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Giovanni Battista Zanda, *Wirkung einiger Alkaloide auf das harnstoffbildende Vermögen der Leber in vitro.* Wie das Kaffein u. Diuretin (vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. **11**. 125; C. **1911**. I. 1602) besitzen verschiedene Alkaloide — Cocain, Morphin Chinin, Strychnin, Chinidin — einen ausgesprochenen Einfluß auf das *Harnstoffbildungsvermögen der Leber* in vitro. Die Menge des gebildeten Harnstoffs wird vergrößert durch Cocaindosen von 0,1—0,25% (berechnet auf das Flüssigkeitsvolumen der Immersionsfl.), 0,5% Cocain haben keinen Einfluß, 1—2% hemmen fast vollständig. Morphin verzögert in Dosen von 0,1‰, bei 2,5% erfolgt fast völlige Hemmung. Chinin u. Chinidin haben eine hemmende Wrkg. in Dosen von 0,2‰ bis 0,2%, bezw. 0,2—0,1%, Strychnin in Dosen von 0,1—1‰. (Arch. d. Farmacol. sperim. **12**. 418—23. 1/11. 1911. Genua. Inst. f. med. Chemie u. exper. Pharmacol. an d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Barillé, *Chemische Einwirkung des Selterwassers auf die Metallegierung der Syphonköpfe.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **4**. 390—96. 1/11. 1911. — C. **1911**. II. 1053.) DÜSTERBEHN.

A. Barillé, *Chemische Einwirkung der organischen Säuren auf das Weißblech der Konservenbüchsen.* Vf. macht im Anschluß an seine Mitteilungen über die Einw. des Selterwassers auf die Blei-Zinn-Legierung der Syphonköpfe (s. vorsteh. Ref.) darauf aufmerksam, daß ähnliche Verhältnisse auch bei den Konservenbüchsen aus Weißblech vorliegen. Obendrein wirken dort stärkere SS. als beim Selterwasser. Bekämpft wird vom Vf. vor allem der Ministerialerlaß vom 19. Juni 1908, welcher die bleihaltigen, durch fehlerhafte Herst. verursachten Gußnähte zuläßt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **4**. 396—97. 1/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

K. Windisch, A. Rau, O. Mezger und **H. Jesser**, *Untersuchungen über den Fettgehalt von „Rahmkäsen".* Die Unterss. hatten den Zweck, Grundlagen für die Aufstellung von Grenzzahlen über den Fettgehalt von Käsen zu schaffen. Die Unterss. erstreckten sich auf Best. des Wassergehaltes nach den „Kemptener Vereinbarungen" der milchwirtschaftlichen Versuchsstationen u. des Fettgehaltes nach BONDZYNSKI-RATZLAFF. Wegen der Ausführung beider Verff. vgl. Original. Von dem Fett wurde die Refraktion bestimmt, und außerdem wurde es auf Sesamöl geprüft. Von den 75 untersuchten, als „Rahmkäse" verkauften Käsen enthielten Fett in der Trockensubstanz: 40 Käse 23,6—35,0%, 17 Käse 35,0—45,0%, 18 Käse 45,0 bis 54,7%. Danach wäre kein einziger dieser Käse als „Rahmkäse" anzusprechen. Wegen der Einzelheiten der Unterss. vgl. das Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22**. 489—96. 1/11. 1911. Hohenheim. Kgl. Technolog. Inst. d. Landw.

Hochschule. Stuttgart. Chem. Lab. d. Kgl. Zentralstelle f. Gewerbe u. Handel, sowie Chem. Lab. der Stadt.) RÜHLE.

Kenji Kojo, *Zur Chemie des Hühnereies.* Vf. führte seine Arbeit im Anschluß an die Mitteilung von E. SALKOWSKI über das V. von *Traubenzucker im Hühnerei* (Biochem. Ztschr. **32**. 335; C. **1911**. II. 293) aus. Das fl. Hühnereiweiß enthält im Mittel an W. 87,71%, an Asche 0,4%. Der Gesamtstickstoffgehalt schwankte zwischen 1,64 u. 1,83% u. betrug im Mittel 1,75%. Der Gehalt an Traubenzucker ergab sich im Mittel zu 0,55%. Es liegt kein Grund vor, im Albumen außer dem Traubenzucker noch eine andere reduzierende Substanz anzunehmen. Der fl. Dotter des Hühnereies enthält durchschnittlich an W. 49,73%, an Asche 1,44%. Der Stickstoffgehalt ergab sich zu 2,49% des frischen Dotters. Der Traubenzuckergehalt desselben betrug 0,27%. Der Gehalt an Kreatinin ist sehr gering. — Vf. bestimmte den Traubenzucker einerseits durch Vergärung im MEISZLschen App., andererseits durch Reduktion mit FEHLINGscher Lsg. Die Best. im MEISZLschen App. liefert nur recht grob angenäherte Werte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **75**. 1—12. 26/10. [2/8.] 1911. Berlin. Chem. Abteil. d. Pathol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

Harry E. Sindall, *Der Aschengehalt des Cayennepfeffers.* Der Gesamtaschengehalt des *Cayennepfeffers* schwankt in den einzelnen Jahren beträchtlich: Ernte 1909: 6,16%, Ernte 1910: 6,78%, Ernte 1911: 6,0%. Der Gesamtaschengehalt des afrikanischen Pfeffers ist noch höher, und der amerikanische zeigt den höchsten Aschengehalt. Der in SS. l. Teil des Gesamtaschengehalts schwankt ebenfalls sehr und beträgt im allgemeinen etwa 1%. Die Abfälle der gesiebten Hülsen vor dem Mahlen haben einen Aschengehalt von ca. 50%, von denen fast 40% in SS. l. sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 753—54. Oktober [25/7.] 1911. Philadel hia PA. Lab. Weikel und Smith Spice Co.) STEINHORST.

Agrikulturchemie.

Elbert C. Lathrop und Bailey E. Brown, *Studien über den organischen Bodenstickstoff.* Vff. haben eine Reihe von Unterss. angestellt über den organischen Stickstoffgehalt des Bodens. Die Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 657—66. September [15/5.] 1911. Lab. of Fertility Investigations.) STEINHORST.

Lyttleton Lyon und James A. Bizzell, *Zusammensetzung des Drainagewassers bei Böden mit und ohne Vegetation.* Vff. haben genaue Unterss. angestellt über die Zus. des *Drainagewassers* bei Böden, die bebaut gewesen, und solchen, die brach gelegen haben. Der Gehalt an gesamten festen Stoffen ist bei dem W. aus bebauten Böden bedeutend niedriger. Es sind stets die gleichen Stoffe aufgefunden, nur die Mengenverhältnisse der Salze schwanken bei bebauten und unbebauten Böden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 742—43. Oktober [20/7.] 1911. Ithaca, N. Y. CORNELL University.) STEINHORST.

Jacob G. Lipman, *Salpeter.* Es ist eine Reihe von Verss. angestellt, um den für den Boden besten *Dünger* zusammenzustellen. Vf. empfiehlt eine den klimatischen und Bodenverhältnissen angepaßte Mischung von Phosphorsäure, KCl und $NaNO_3$. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 655—57. September [1/5.] 1911. Lab. New Jersey Agric. Exp. Station.) STEINHORST.

Alexander Herke, *Wirkung großer Stickstoffgaben auf die Zuckerrübe.* Die Frage der Stickstoffdüngung der Zuckerrübe ist trotz zahlreicher Verss. noch nicht endgültig entschieden, zumal bei den meisten Verss. die Art u. Beschaffenheit der Böden, sowie deren ursprünglicher N-Gehalt außer acht gelassen wurde. Nach einer Übersicht über die wichtigsten hierauf bezüglichen Ansichten und Verss. beschreibt Vf. seine eigenen Verss., bei denen Salpeter als Dünger verwendet wurde, u. deren Ergebnisse kurz sind: Auf sehr stickstoffarmen Sandböden wird der Ernteertrag gesteigert, wenn genügend W. vorhanden ist; das Gewicht der Blätter erfährt eine größere Zunahme als das der Wurzel. Mit steigender Stickstoffgabe wächst auf solchen Böden der Zuckergehalt, selbst übermäßig starke Stickstoffdüngung setzt ihn nicht herab; in viel höherem Maße als der Zucker wächst auch der N-Gehalt, insbesondere der Gehalt an schädlichem, nicht fällbarem N, so daß die Rübe minderwertig wird. Es betrugen die % schädlichen N, bezogen auf Gesamt-N bei einer Düngung von:

ohne Düngung	30	60	120	180 kg N auf den Hektar
39,37	41,45	42,95	44,44	46,47

Bei Ggw. von Kali und Phosphorsäure ist auf N-armem Boden eine Zunahme des N nur bei übermäßig hohen N-Gaben zu verzeichnen, während mittlere und selbst kräftige Düngungen mit Salpeter den Zuckergehalt vermehren, ohne die Güte der Rübe durch N-Steigerung herabzusetzen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 669—79. Magyaróvár. Kgl. ung. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.)
RÜHLE.

R. Schander und **H. Rüggeberg**, *Zuckerrüben in Wasserkulturen.* Es sollte eine für das Wachstum der Zuckerrüben am meisten geeignete Nährlsg. festgestellt werden; als solche erwies sich diejenige von TOLLENS in verschiedenen Konzentrationen. Diese Nährlsg. besteht aus A) 10 g $Ca(NO_3)_2$, 2,5 g KNO_3, 1,5 g NaCl, 100 ccm dest. W.; B) 2,5 g Kaliumphosphat, 100 ccm dest. W.; C) 5 g $MgSO_4$, 100 ccm dest. W. 10 ccm jeder der drei Lsgg. auf 1 l dest. W., dazu 2 Tropfen konz. $FeCl_3$-Lsg. Es gelang, ganz ansehnliche Rüben zu erhalten; eine derselben wog 485,2 g (Blätter 183,3 g Rübe 282,0, Wurzel 19,9 g), die Trockensubstanz betrug 79,5%, die Asche 6,46%. Dieser abnorm hohe Aschengehalt dürfte auf die Wasserkultur zurückzuführen sein; der Zuckergehalt der Rübe betrug 12,7% des Frischgewichtes. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1911**. 969—74. November 1911. Bromberg. Abt. f. Pflanzenkrankheiten des Kaiser Wilhelm-Inst. f. Landwirtschaft.)
RÜHLE.

O. Fallada, *Über die Verwendung von Trockenhefe zur Herstellung von Melassefutter.* Es gelang, aus Bierhefe durch Trocknung u. Mischung mit Melasse ein einwandfreies, direkt verwendbares Futtermittel herzustellen. Eine Probe getrocknete Bierhefe enthielt %: W. 9,46, Eiweiß 43,38, nichteiweißartige N-Substanzen 5,37, Rohfett 3,12, N-freie Extraktstoffe 31,77, Rohfaser Spuren, Asche 6,90. Verdaulichkeit des Eiweißes mit Pepsin: 90,1%. Ein Gemisch aus 1 kg Melasse (mit 51,00% Zucker, 20,13% W., 8,23% Carbonatasche, Rk. alkal.) u. 800 g Trockenhefe enthielt:

		nach 10-wöchentl. Aufbewahrung	
	frisch	verschlossen	offen
W.	13,71%	13,64%	15,10%
Eiweißartige Verbb.	20,81 „	19,44 „	19,94 „
Aminosäuren	8,19 „	8,56 „	7,19 „
Rohfett (Ätherextrakt)	1,80 „	1,82 „	1,75 „
Zucker (dir. Polaris.)	28,80	28,80	28,30

		nach 10-wöchentl. Aufbewahrung	
	frisch	verschlossen	offen
Invertzucker	Spuren	Spuren	Spuren
Andere N-freie Verbb.	18,09%	19,21%	19,30%
Rohfaser	Spuren	Spuren	Spuren
Asche	8,60%	8,53%	8,42%
Von 100 Tln. Eiweiß sind verdaulich (Pepsin)	90,10 „	91,00 „	90,6 „

Die Best. des Zuckers geschah in der Trockenhefemelasse mittels der SCHEIBLERschen alkoh. Extraktion. Bei der polarimetrischen Zuckerbest. nach HERLES (Klärung mit 10 ccm Bleiessig) gelang, auch bei Verwendung von 20 ccm Bleiessig, eine völlige Abscheidung der optisch-aktiven Nichtzuckerstoffe (Eiweißstoffe) nicht. In solchem Falle erscheint, wenn auch die alkoh. Extraktion infolge Dunkelfärbung der Lsg. durch Aufnahme von Farbstoffen versagt, das Vergärungsverf. als das verwendbarste Verf. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. und Landw. **40**. 709 bis 714. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Zentralvereins f. die Rübenzuckerind. Serie IV. Nr. 28.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Wernadski, *Über die Notwendigkeit einer Untersuchung der radioaktiven Minerale des Russischen Reiches.* Nach einer Übersicht der geographischen Verbreitung der Vorkommnisse radioaktiver Minerale entwirft Vf. das Programm einer systematischen Unters. der radioaktiven Minerale des Russischen Reiches. (Petersburg **1911**. 58 Seiten. 14/10. 1911. Sep. vom Vf.) v. ZAWIDZKI.

C. Doelter, *Über die Ursachen der Färbung des blauen Steinsalzes.* Bei sehr großem Vakuum wurde mit Kathodenstrahlen das Steinsalz oberflächlich blau gefärbt. Dieses durch Strahlen gefärbte Salz verhält sich beim Erhitzen in Gasen ganz wie natürliches, das durch Na künstlich gefärbte aber weicht ab und ist beispielsweise in H noch bei 630° etwas rosa, während die beiden erstgenannten schon bei 370° völlig entfärbt sind. Ist das natürliche und das durch Bestrahlung gefärbte Salz infolge von Erhitzung farblos geworden, so ändert es sich dann nicht wieder, mit Na gefärbtes Salz aber wird bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe braungelb. Was die Ursache der Blaufärbung in der Natur anlangt, so denkt Vf. an Strahlung, und zwar dürfte es sich um eine Ionisierung und nicht um grobe mechanische Gemenge wie bei dem künstlich gefärbten Salz handeln. Vielleicht ist die Farbe der Natriumionen blau. Die Verss. des Vfs., sowie die von HENRIOT und VAVON (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 30; C. **1909**. II. 898) legen den Gedanken an Kalistrahlen nahe. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 143 bis 147. Wien.) ETZOLD.

Waldemar T. Schaller, *Die Alunit-Beudantitgruppe.* Vf. weist zunächst darauf hin, daß nach den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Analyse Hamlinit und Goyazit vielleicht identisch sein können. Wenn man daran denkt, von welch zweifelhafter Reinheit das untersuchte Material gewesen ist, und wie gut die übrigen Eigenschaften übereinstimmen, wird man geneigt sein, in dem Utahit, Cyprusit, Raimondit, Pastreit, Apatelit und Carphosiderit eine und dieselbe Substanz zu sehen. Diese Substanz würde nach der Priorität als Carphosiderit zu bezeichnen und wahrscheinlich mit der Formel $H_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_4 \cdot 6H_2O$ zu belegen sein. Die ganze Alunit-Beudantitgruppe kann in drei Untergruppen geteilt werden,

nämlich in Sulfate, Phosphate und Sulfatphosphate. Die allgemeine Formel würde $[R^{III}(OH)_2]_6 \cdot R^{II} \cdot [M]_2 \cdot [M_2]$ zu schreiben sein, worin R^{III} = Al, Fe^{III}, R^{II} = K_2, Na_2, H_2, Pb, Sr, Ba und M = SO_4, HPO_4, $HAsO_4$, $Pb_{1/2}PO_4$, $Sr_{1/2}PO_4$ wäre. Die ganze Gruppe besteht dann aus folgenden Mineralien: 1. Den Sulfaten, $[R^{III}(OH)_2]_6 \cdot R_2^I$ oder $R^{II} \cdot [SO_4]_2 \cdot [SO_4]_2$, Alunit, Natroalunit, Jarosit, Natrojarosit, Plumbojarosit und Carphosiderit, 2. den Phosphaten, $[R^{III}(OH)_2]_6 \cdot R^{II} \cdot (R^I PO_4)_2 \cdot [R^{II}(PO_4)_2]$, Hamlinit, Plumbojarosit, Gorceixit, Florencit, 3. den Sulfatphosphaten, $[R^{III}(OH)_2]_6 \cdot R^{II} \cdot [SO_4]_2 \cdot [R^{II}(PO_4)_2]$, Beudantit, Corkit, Svanbergit, Hinsdalit, Harttit. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **32**. 359—64. September 1911. U. S. Geological Survey.) Etzold.

Franz Kretschmer, *Über den Chrysoberyll von Marschendorf und seine Begleiter.* Chrysoberyll war in Europa bis jetzt nur von Marschendorf bekannt, in neuester Zeit ist er auch bei Helsingfors gefunden worden. Vf. beschreibt von ersterem Orte einen neuen Gang, den er wegen seiner Sillimanitführung als *Sillimanitpegmatit* bezeichnet, und aus demselben den Chrysoberyll nach dessen krystallographischer Ausbildung. (Tschermaks min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 85—103. Sternberg.) Etzold.

Franz Kretschmer, *Zur Kenntnis des Epidots und Albits von Zöbtau.* Die mkr. Unters. ergab für die Mineralien auf den Prehnit-Epidotklüften folgende Paragenesis: Zuerst schied sich das Metasilicat Aktinolith aus, das Einschlüsse im Epidot bildete u. später zu Asbest verwitterte, dann folgte das Orthosilicat Prehnit, und erst als die Kluftsolution die nötige Basizität erreicht hatte, beschloß das basische Silicat Epidot die wesentliche Reihe der Kluftmineralien, worauf Wiederauflösung u. -ausscheidung des Prehnits u. Epidots folgte. Wenn v. Zepharovich u. Neuwirth den Epidot aus Amphibol durch eine Amiantzwischenstufe herleiten, so setzen sie sich in Widerspruch mit dem mkr. Befund, nach dem Epidot den Aklinolith umschließt, und ein Übergang nicht zu bemerken ist. Die behauptete Umwandlung würde auch chemisch kaum erklärbar sein. (Tschermaks Min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 104—17. Sternberg.) Etzold.

E. Dittler, *Über das Verhalten des Orthoklas zu Andesin und Celsian und über seine Stabilität in künstlichen Schmelzen.* Andesine mit Kaliumgehalt, deren Darst. noch nicht gelungen war, erhielt Vf. aus einem gut getrockneten Gemenge von Calciumcarbonat, wasserfreier Soda, Tonerde und Kieselsäure (entsprechend $An_{45}Ab_{55}$) unter Zusatz von 5% Natriumwolframat. Aus einer Reihe von Schmelzverss. ergab sich als Resultat, daß, im Gegensatz zu den basischen Feldspäten, welche vom Anorthit bis zum Labrador herab aus dem künstlichen Schmelzfluß homogen erhalten werden, bei den sauren Feldspäten auch ohne Zusatz von Or-Substanz Zonenbildung erfolgt. Das erstarrte Prod. wird aber nicht, wie die Theorie verlangt, An-reicher, sondern es scheidet sich von Anfang an ein etwas sauererer Feldspat als Andesin aus, welcher offenbar unter dem Einfluß des Mineralisators natronreicher wird und dadurch zur Oligoklasbildung Anlaß gibt. Der ausscheidende Plagioklas regt in der zurückbleibenden Mutterlauge die Krystallisation des Orthoklas an u. dokumentiert dadurch die isomorphe Beziehung beider Feldspäte. — Bezüglich des Celsians und Orthoklas zeigten Schmelzverss. mit Mischungen, daß das Krystallisationsvermögen des Ba-Feldspats ein sehr viel geringeres als das des Anorthits ist; bei sonst gleicher Abkühlungsdauer waren die Ba-Feldspäte erst etwa halb so groß als die Anorthite, dennoch war das Bestreben des Celsians, mit dem Orthoklas Mischkrystalle zu bilden, unverkennbar. — Durch Zusatz von Li-, Rb- und Cs-Salzen in Orthoklasmischungsverhältnissen wird die Stabilität des Orthoklases vergrößert, und zwar am stärksten durch Cs, weniger

durch Rb, noch weniger durch Li. Es scheint also, daß sich der Orthoklas dort, wo er sich in Verb. mit einer stabileren und krystallisationsfähigeren isomorphen Substanz befindet, aus dem Schmelzfluß auszuscheiden vermag. Die Temp. der Ausscheidung liegt sehr tief (ca. 750°). Noch bei 900° wurden stets Glas oder emailartige Prodd. erhalten. Ein Kontrollvers. im Heizmikroskop ergab bei Tempp. von 800—820° Krystallausscheidung u. deutliche B. feinster Krystalliten. Aus dem Resultat, daß Cs- u. Rb-haltige Orthoklase bei so niedrigen Tempp. zu krystallisieren vermögen, könnte auf eine noch niedrigere Entstehungstemp. der Aplite u. Pegmatite geschlossen werden, welche nach W. VERNADSKY frei von diesen Metallen sein u. neben Bor, Fluor, Phosphorsäure auch W. enthalten sollen. Nimmt man Mischungen mit reichlichem Rb oder Cs (etwa bis 10%), so wird die Schmelze inhomogen, indem sich mehrere verschiedene Krystallarten abscheiden. Dies deutet darauf hin, daß die Mischfähigkeit der beiden Komponenten nur innerhalb sehr kleiner Grenzen stattfindet. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 118—27. Wien.) ETZOLD.

F. Cornu, *Der Phonolith-Lakkolith des Marienberg-Steinberges bei Aussig a. E.* Unter Benutzung der gesamten, tabellarisch zusammengestellten Literatur wird der trachytoide Phonolith eingehend geologisch und petrographisch unter Beifügung einer neuen Analyse beschrieben. Es läßt sich unterscheiden: 1. eine glasige, direkt an den Cuvierimergel grenzende Fazies, weiter eine analcimisierte Randfazies u. endlich das normale natrolithisierte Gestein, zwischen den beiden letzten bildet ein *gefleckter Phonolith* einen Übergang. Letzterer entsteht dadurch, daß an Stelle des im normalen Gestein als Füllmasse zwischen den Sanidinleistchen auftretenden Natroliths in den Flecken der Analcim vorwaltet. Besonders ausführlich wird die Zus. der teils enallogenen, teils homöogenen Einschlüsse beschrieben. D. 2,432. Primäre Gemengteile sind: Sanidin (Einsprenglinge [einmal im Innern in Thomsonit umgewandelt] und Grundmassenbestandteil), Plagioklas (eine Generation, basischer Andesin mit 43% An-Gehalt, leichter als der Sanidin der Analcimisierung und Natrolithisierung erliegend), Sodalith (als solcher sichergestellt, meist in Faserbündel von Natrolith umgewandelt), Pyroxen (Einsprenglinge und Mikrolithen), Hornblende (in der intratellurischen Phase häufig, jetzt nur noch kleine Reste als Einschlüsse im Pyroxen; aber auch nicht korrodiert in der Nähe enallogener Einschlüsse und in der vitrophyrischen Randfazies), Biotit (in der endogenen Kontaktzone von Einschlüssen verglasten Kreidemergels), Magnetit, Titanit, Apatit und Titaneisenglimmer. Sekundäre Gemengteile sind: Natrolith (Lücken zwischen den Feldspatleisten ausfüllend und so von HIBSCH wohl irrtümlich für primär gehalten, weiter als Pseudomorphosen nach Sodalith, Plagioklas und auch Sanidin, schließlich als Mandelausfüllung), Thomsonit (nur in den randlichen Partien), Analcim (auf die randlichen Partien und den gefleckten Phonolith beschränkt), Calcit (in Mandeln und als Verdrängungspseudomorphosen nach Feldspat und Limonit. Bei der Beschreibung der vitrophyrischen Randfazies wird auch der *Hainit* erwähnt, der einmal bei der Erstarrung der Grundmasse, dann aber auch bei pneumatolytischen Prozessen in Drusenräumen entstand, so daß die verschiedene Gestalt nichts Auffälliges hat, u. die von TRENKLER vorgeschlagene Trennung in zwei Mineralien (Phonolithe des Brüxer Spitzberges) nicht notwendig erscheint. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **30**. 1—84. Leoben. herausgegeben von HIMMELBAUER.) ETZOLD.

Ch. Moureu und A. Lepape, *Die seltenen Gase der schlagenden Wetter.* (Kurzes Ref. nach Bull. Soc. Chim. de France s. C. **1911**. II. 574.) Nachzutragen ist folgendes. Am heliumreichsten erwies sich der N der schlagenden Wetter aus

den Gruben von Mons mit ca. 13%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 847—49. [30/10.* 1911.].) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **A. Lepape**, *Über das Verhältnis der seltenen Gase untereinander und zum Stickstoff in den schlagenden Wettern.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 740; C. **1911**. II. 1658.) Vff. haben die Verhältnisse Argon : N, Krypton : Argon, Xenon : Argon und Xenon : Krypton in den von ihnen kürzlich (vorsteh. Ref.) untersuchten schlagenden Wettern, sowie in einem früher von SCHLOESING untersuchten Grubengase bestimmt und gefunden, daß der rohe N der schlagenden Wetter eine außerordentlich große Analogie mit dem rohen N der anderen natürlichen Gasgemische zeigt. Es besteht also kein Zweifel darüber, daß im Weltall die Konstanz der Verhältnisse der nicht auseinander hervorgehenden freien Elemente weder von ihrer chemischen Inaktivität, noch von ihrem Gaszustand herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 1043—45. [20/11.* 1911.].) DÜSTERBEHN.

Jacques Danne und **Victor Crémieu**, *Über die Menge Radiumemanation, die von einer der Quellen von Colombières-sur-Orb (Hérault) entwickelt wird.* Die *Gase* der drei *Quellen* von Colombières-sur-Orb sind deutlich radioaktiv. Die Aktivität, deren Wert die Vff. bestimmten, ist auf die Anwesenheit von *Radiumemanation* zurückzuführen. Das Gas einer der untersuchten Quellen, das ca. 95% CO_2 enthält, zeigt eine bemerkenswert hohe Aktivität; in 24 Stdn. werden 860 mg/Minute entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 870—71. [6/11.* 1911].) BUGGE.

Analytische Chemie.

Alida Huizinga, *Die Stickstoffbestimmung im Regenwasser nach der Methode von Schlösing.* Eine eingehende Prüfung dieser Methode hat ergeben, daß bei Ggw. von Nitrit in dem zu untersuchenden W. falsche Resultate erhalten werden; etwa anwesendes Nitrit muß daher durch Kochen mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. oxydiert werden. Das Eindampfen der Nitratlsg. geschieht zweckmäßiger Weise, nachdem dieselbe zuvor mit KOH alkal. gemacht worden ist; die Behandlung des aufgefangenen Gases mit NaOH ist unnötig, wenn man die Carbonate zuvor durch Kochen mit Essigsäure zers. hat. (Chemisch Weekblad 8. 882—95. 25/11. 1911. Groningen. Reichslandbauversuchsstation.) HENLE.

G. Romijn, *Die Bestimmung des Ferroions mit Jod.* Vf. hat die Methode zur Best. des Ferroions nach RUPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 164; C. **1903**. I. 479) abgeändert, wodurch die Rk. in 5 Min. beendet ist. Man löst das Eisenpräparat in so viel HCl oder H_2SO_4, daß die freie S. ca. 20 ccm n. S. entspricht. Die Lsg. gibt man zu einer Mischung von 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. mit 5 g gepulvertem Na-Pyrophosphat u. schüttelt um bis zur Lsg. Nach 5 Min. titriert man das freie Jod mit Thiosulfat zurück.

Da die Lsg. von Ferripyrophosphat fast farblos ist, so ist der Farbenumschlag mit Stärke sehr scharf. Die Verss. haben ergeben, daß die Werte etwas niedriger sind, als die nach der Chamäleonmethode erhaltenen, wahrscheinlich durch gleichzeitige Oxydation des Ferropyrophosphats durch den Luftsauerstoff. Die Methode eignet sich zur Unters. von Heilmitteln, wie Jodeisensirup etc. (Chem.-Ztg. **35**. 1300. 23/11. 1911. Hertogenbosch.) ALEFELD.

A. W. K. de Jong, *Bestimmung der Zimtsäure durch Brom in wässeriger Lösung.* Läßt man Br längere Zeit hindurch auf Zimtsäure in wss. Lsg. einwirken,

so werden bekanntlich mehr als 2 Atome Br addiert, doch läßt sich dies vermeiden, wenn man folgendermaßen verfährt. Man löst die zu analysierende Substanz, beispielsweise ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoesäure, in NaOH, fällt mit HCl wieder aus, läßt Br in ca. $^1/_{50}$-n. wss. Lsg. zufließen und betrachtet die Addition des Br als beendet, wenn die Lsg. eine gelbe Farbe angenommen hat und sich innerhalb von 5 Minuten nicht mehr entfärbt. Man fügt jetzt KJ hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod in bekannter Weise. (Rev. trav. chim. Pays-Bas **30**. 223 bis 224. 1/12. 1911.) HENLE.

H. C. Fuller, *Die Bestimmung von Campher.* 25 ccm *Campherlösung* werden mit 2 g Natriumbicarbonat und 35 ccm einer Hydroxylaminlsg. (20 g NH_2OHHCl + 30 ccm W. + 125 ccm aldehydfreier absol. A.) versetzt. Zwei Stunden wird langsam gekocht und dann auf 25° abgekühlt. Nach dem Versetzen mit 6 ccm HCl (D. 1,12 + 6 ccm W.) wird auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm werden filtriert und mit Methylorange titriert. Die S. wird mit n. Alkali neutralisiert und dann Phenolphthalein hinzugegeben und das Hydroxylaminhydrochlorid mit $^1/_{10}$-n. Alkali titriert. Jeder ccm $^1/_{10}$-n. Alkali entspricht 0,01509 g Campher. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 791—92. Oktober 1911. U. S. Dep. of Agric., Bureau of Chemistry.) STEINHORST.

Adolf Wechsler, *Gewichtsanalytische Bestimmung der Saccharose durch Oxydation mit Chromsäure.* Das Verf. beruht auf der Verbrennung der Saccharose auf nassem Wege mittels eines Gemisches aus Chromsäure u. Schwefelsäure und der Best. der Menge der entstandenen CO_2 aus dem Unterschiede der Gewichte des fertig beschickten App. vor und nach der Verbrennung. Der App. („Oxydimeter", zu beziehen von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin N, Scharnhorststraße 22) zerfällt in einen Teil *A*, in dem die Oxydation erfolgt, und einen Teil *B*, in dem die CO_2 durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet wird. Beide Teile werden für sich gewogen und während des Vers. durch einen Gummischlauch miteinander verbunden. Teil *A* besteht aus dem Reaktionskölbchen von 120 ccm Inhalt, das durch einen eingeschliffenen Aufsatz verschlossen wird, der aus einem Tropftrichter von 35 ccm Inhalt für das Oxydationsgemisch und einem Kugelkühler zum Waschen der CO_2 besteht. Das Oxydationsgemisch besteht aus 500 ccm konz. H_2SO_4, 300 ccm H_2O und 100 g CrO_3. Es wird die CrO_3 in dem W. gel.; beim allmählichen Zusetzen der H_2SO_4 scheidet sich die CrO_3 als feines Krystallpulver aus. Nach dem Erkalten ist die breiflüssige Mischung ohne weiteres verwendbar. Verwendet werden stets 50 ccm dieses Gemisches; die Substanz wird stets in Lsg. untersucht, und zwar wird so viel benutzt, daß etwa 0,15—0,25 g C zur Verbrennung gelangen.

Da das Verf. nur brauchbar ist bei Abwesenheit anderer organischer Substanzen, so können entweder nur reine Saccharoselsgg. verwendet werden oder solche Lsgg., in denen durch entsprechende Fällungsmittel der Rohrzucker von allen begleitenden organischen Nichtzuckern völlig befreit wurde. Die Übereinstimmung des polarimetrisch mit dem oxydimetrisch ermittelten Zuckergehalte muß somit einen sicheren Anhalt über die Abscheidung aller störenden organischen Stoffe aus der Lsg. geben. Entsprechende Verss. an mittels wss. Digestion aus Rüben gewonnenen Lsgg. erwiesen das Verf. des Vfs. als wertvolles Kontrollverf. für die Polarisationsergebnisse im allgemeinen, im besonderen der wss. Digestion. Als Klärungsmittel wurde bei diesen Vergleichsverss. das HERLESsche basische Bleinitrat (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **38**. 681; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**. 782; C. **1909**. II. 1277) mit vollem Erfolg verwendet. Die Verss. ergaben, daß im Digestionsfiltrate zweifellos keine anderen organischen Stoffe

enthalten waren als nur Saccharose, und daß somit die untersuchte Rübe keinesfalls weniger Zucker enthält als ermittelt wurde, daß vielmehr die Polarisationszahl sich mit dem Zuckergehalte der Rübenprobe deckt. Bei Anwendung seines Verf. auf die verschiedenen Fabriksprodd. (Preßsäfte, Diffusionsrohsäfte, Dicksäfte, Füllmassen usw.) hat Vf. zunächst festgestellt, daß diese Prodd. ebenso glatt oxydiert werden, wie reine Zuckerlsgg.; durch Verbindung seines Verf. mit dem polarimetrischen Verf. gelangt Vf. weiter zur Feststellung des Verhältnisses des Gesamtkohlenstoffgehaltes (*GC*) dieser Prodd. zu dem aus der Polarisation rechnerisch ermittelten Polarisationskohlenstoff (*PC*). Vf. nennt dieses Verhältnis „organische Verhältniszahl“ (*OVw*). Es berechnet sich nach $OVw = \frac{PC \times 100}{GC}$ u. gibt einen zuverlässigen Maßstab zur Beurteilung der fortschreitenden Abscheidung der organischen Nichtzuckerstoffe aus den verschiedenen Fabriksprodd. im Laufe der Fabrikation. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 683—703. Chitila-Bucureşti Zuckerfabrik.) RÜHLE.

O. Schrefeld, *Zur Invertzuckerbestimmung in Melassen.* Nachdem festgestellt worden war, daß durch Zusatz des basischen Bleiessigs zu Melasselsgg. ein kleinerer oder größerer Teil des darin vorhandenen Invertzuckers ausgefällt wird, wurde empfohlen, die Klärung mit neutralem Bleiacetat vorzunehmen (vgl. Vf., Ztschr. Ver. Dtschr. Zuckerind. **1908**. 947; C. **1908**. II. 2042), bei dem ein Ausfällen von Invertzucker nicht so leicht zu befürchten ist. Da aber die klärende Wrkg. des neutralen Bleiacetats ganz erheblich geringer ist als die einer äquivalenten Menge Bleiessig, einigte man sich dahin, bei der Invertzuckerbest. statt 10 g Melasse nur 5 g zu benutzen u. bis auf weiteres zur Berechnung des gefundenen Invertzuckers aus der gefundenen Kupfermenge die für 5 g Substanz berechnete BAUMANNsche Tabelle zu verwenden. Da bei Feststellung der Grundwerte dieser Tabelle Lsgg. verwendet wurden, die in 50 ccm (= 5 g Substanz) außer steigenden Mengen Invertzucker annähernd je 5 g Rohrzucker enthielten, so muß die BAUMANNsche Tabelle bei Unterss. von Melasse für deren Invertzuckergehalt zu niedrige Werte geben, da Melassen in 5 g nur 2,5 g Rohrzucker enthalten, und die Menge des ausgeschiedenen Cu_2O außer von der Invertzuckermenge auch von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Rohrzuckers abhängt. Infolge dessen hat Vf. eine Tabelle für die Berechnung des Invertzuckers aus der gefundenen Kupfermenge, besonders für die Unters. von Melassen unter Verwendung von 5 g davon aufgestellt (vgl. Original). Die Grundwerte hierfür wurden in gleicher Weise ermittelt, wie dies für die HERZFELDsche u. BAUMANNsche Tabelle geschehen war, mit dem Unterschied, daß in diesen Lsgg. neben dem Invertzucker statt 10, bzgl. 5 g nur 2,5 g Rohrzucker in 50 ccm vorhanden waren. Um außerdem den Einfluß der Nichtzuckerstoffe (Siedepunktsverzögerung u. a.) zu berücksichtigen, wurden in den 50 ccm Zuckerlsg. 1,5 g Kaliumacetat mit aufgelöst. Zur Ausführung der *Invertzuckerbest. in Melasse* werden 2,2 g Melasse im 200 ccm-Kolben in W. gel., so viel Bleiacetatlsg. hinzugefügt, bis kein Nd. mehr entsteht, aufgefüllt zur Marke, kräftig geschüttelt und filtriert. In 100 ccm des Filtrats wird das überschüssige Blei mit kalt gesättigter Na_2CO_3-Lsg. gefällt, auf 110 ccm aufgefüllt, geschüttelt und filtriert, sobald sich der Nd. absetzt. Von diesem Filtrat werden 50 ccm mit 50 ccm FEHLINGscher Lsg. genau nach HERZFELD 2 Min. lang im Sieden erhalten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1911**. 982—89. Nov. 1911. Analyt. Lab. im Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

René Vallier, *Untersuchung von Zucker und Zuckermischungen im Zentrallaboratorium des Finanzministeriums.* Nach einer durch mehrere Bilder erläuterten

Besprechung der Laboratoriumseinrichtungen schildert Vf. den Analysengang für die verschiedenen Zuckerverarbeitungen: *Schokolade.* 3 g geriebene Schokolade oder *Kakao* werden in tariertem Silberrohr mit 25 ccm Ä. kräftig geschüttelt und 5 Minuten zentrifugiert. Abgießen der klaren Lsg. und nochmals mit 25 ccm Ä. zentrifugieren. Vereinigte Fl. in gewogenem Kolben abdestillieren. Rückstand = Kakaobutter $\left(\% = \frac{100\,n}{3}\right)$. Die getrocknete, fettfreie M. wird mit 25 ccm W. öfters zentrifugiert und die Lsgg. vereinigt. Unlösl. trocknen und wägen = Kakao $\left(\% = 1{,}3 \cdot \frac{100\,n}{3}\right)$. Wss. Lsg. auf 150 ccm auffüllen, im 100/110 ccm-Kolben 100 ccm mit Bleiessig klären, auffüllen. In je 50 ccm Zucker vor und nach der Inversion bestimmen. Zur Best. des in W. l. werden die restierenden 50 ccm der wss., nicht geklärten Lsg. zur Trockne verdampft. In Milchschokoladen wird nach dem Entfetten mit 1‰ig. Na_3PO_4-Lsg. ausgezogen. % Glucose × 1,27 = Lactose. — *Bonbons.* 16,29 g der gepulverten oder gut verriebenen M. werden mit k. W. ausgezogen, klären mit Bleiessig und etwas Tannin, auffüllen auf 500 ccm. In je 50 ccm Filtrat Zucker vor und nach der Inversion bestimmen. Umrechnen der verbrauchten ccm FEHLINGsche Lsg. auf 10 ccm ursprüngliche Lsg. Ist A der Wert für Glucose vor der Inversion, B nach der Inversion für je 10 ccm, so berechnet sich der Gehalt an Saccharose nach der Formel:

$$\text{Saccharose} = (20\,B - 5\,A) - \frac{(20\,B - 5\,A)}{20}.$$

Konfitüren. 8,45 g der gut gemischten Masse werden wie bei Bonbons mit k. W. ausgezogen, geklärt, die Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt und polarisiert (N). Dann bestimmt man die Werte A und B. Besteht das Untersuchungsobjekt nur aus Zucker und Frucht, so ist Saccharose $= (20\,B - B) - (10\,A \times 1{,}26) = N \pm 5$°; sind noch andere Zusätze vorhanden, so ist Saccharose $= (20\,B - 10) - \frac{20\,B - 10}{20}$.

In fl. Zubereitungen wird die Unters. mit 2—5 g der M. angestellt. Ist T der Titer der FEHLINGschen Lsg., A Zucker vor der Inversion, B Zucker nach der Inversion, so gelten folgende Formeln:

$$\text{Zucker vor der Inversion } \frac{500000\,T}{25\,n} = m,$$

$$\text{Zucker nach der Inversion } \frac{100000000\,T}{1{,}250\,B} = M,$$

$$\text{Saccharose im Liter } (M - m) - \frac{M - n}{20}.$$

Melasse. 81,45 g in W. lösen und auf 250 ccm auffüllen. 6,14 ccm Lsg. in Platinschale mit 2 g reinstem Zucker veraschen. $N \times 45 = \%$ Asche. — 100 ccm Lsg. mit Bleiessig oder Na_2SO_4 klären, auf 300 ccm auffüllen und polarisieren. — *Melassefutter.* 81,45 g mit W. ausziehen und auf 2500 ccm auffüllen ($^1/_5$-n. Lsg.). 100 ccm Lsg. auf 200 ccm verdünnen ($^1/_{10}$-n. Lsg.). Sämtliche Beststs. werden mit $^1/_{10}$-n. Lsg. angestellt, Polarisation mit $^1/_{20}$-n. Lsg. Berechnung wie bei Konfitüren. — *Krystallzucker* wird nach der offiziellen Methode untersucht. — *Rohzucker.* Sämtliche Beststs. werden ausgeführt mit einer Lsg. von 48,87 g auf 150 ccm. Zur Best. der Asche werden 12,28 ccm der klaren Lsg. (= 4 g Zucker) mit 1 ccm konz. H_2SO_4 1 Stde. im GÜNNINGschen App. erhitzt und darauf in der rotglühenden Muffel weißgebrannt. Zur Berechnung der Asche auf % ist eine Tabelle beigegeben, die im Original einzusehen ist. Zur Best. der Zuckerzahl werden 50 ccm

der ursprünglichen Lsg. (= 16,29 g Zucker) mit 3—20 Tropfen Bleiessig versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht, und durch Zusatz von 2—10 Tropfen einer 10%ig. Tanninlsg. geklärt. Auffüllen auf 100 ccm, filtrieren und polarisieren. Glucose bestimmt man in derselben Lsg. mit FEHLINGscher Lsg. Das Rendement ist gleich Zuckerzahl — (Glucose × 2 + Asche × 4). (Revue générale de Chimie pure et appl. **14**. 317—25. 5/11. 1911.) GRIMME.

Frank E. Mott, *Essigcider.* Vf. beschreibt ein Verfahren um gewisse Verfälschungen des *Ciders* nachzuweisen. Die Methode beruht auf der Beziehung zwischen Lävulose u. Dextrose in reinem Cider berechnet aus dem Prozentgehalt an reduzierendem Zucker — als Dextrose ausgedrückt — und der Polarisation (Ventzkegrade im 200 mm-Rohr bei 20°). Zunächst ist auf Abwesenheit von Rohrzucker vor und nach dem Invertieren zu prüfen. Zur Best. der reduzierenden Zuckerarten wird der eingedampfte Rückstand in 25 ccm W. gelöst. Nach MUNSON und WALKER (Bulletin **107**. 244. [1909] U. S. Dept. Agr. Bur. of Chem.) werden die reduzierenden Zucker als Dextrose bestimmt. Der zur Polarisation gebrachte Cider wird erst besonders präpariert. Zu 50 ccm werden 5 ccm Bleiacetat (d = 1,25) und wenig Tierkohle zur Klärung gegeben und filtriert. Die Berechnung ist folgende: Lävulose $= \frac{0{,}793\ R-P}{2{,}08}$. R = %-Gehalt an Dextrose, in den gesamten festen Bestandteilen unter Eliminierung des Aldehydfehlers:

$$P = \frac{p \times 26{,}048}{\text{Gesamtmenge der festen Bestandteile}}.$$

p = die durch Polarisation in Ventzkegraden erhaltenen Zahl. Dextrose = R—0,915 L. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 747—50. Oktober. [7/6.] 1911. Boston. Mass. Lab. of the Bureau of Milk Inspection. Health Depart.) STEINHORST.

Leon A. Congdon, *Eine neue Methode der Berechnung von Wasser in Tomaten und die Bestimmung von hinzugefügtem Wasser.* Der Säuregehalt des Saftes von *Tomaten* betrug im Durchschnitt 59,7 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH pro 100 ccm des Saftes. Die Dichte ist 1,0202° bei Zimmertemp. Der Wassergehalt schwankt zwischen 90,44% und 96,18%. Die Berechnung des Wassergehalts beruht auf der Acidität und der Dichte des Saftes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 744—47. Okt. [12/6.] 1911. Fargo. N. D. Agric. College.) STEINHORST.

Technische Chemie.

Karl Hartmann, *Aufschließen von Inkrustationen durch selbstgärende Melasse.* Die in den Zuckerfabriken in den Verdampfapparaten aus den verwendeten Roh- und Hilfsmaterialien entstehenden Inkrustationen lassen sich leicht aufschließen durch Auffüllen der Apparate mit einer 5%ig. Lsg. zuckerhaltiger Waschwässer, Kretzzucker, Melasse und dergl. Nach 4—5 Wochen ist infolge der Einw. der bei der bald eintretenden Selbstgärung entstehenden organischen SS. die Lockerung der Inkrustationen gewöhnlich so weit vorgeschritten, daß sie leicht auf mechanischem Wege entfernt werden können. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **40**. 715—17.) RÜHLE.

Bert. Scheuer und **Alex. Oleszkiewicz**, *Abwässerreinigungsverfahren für Zuckerfabriken unter Sonderung in mechanisch und chemisch verunreinigte Wässer.*

Beschreibung der Einrichtung einer derartigen Anlage. Das W. des Vorfluters enthielt mg auf 1 l Wasser:

	oberhalb der Einmündung	30 Schritt unterhalb des Abwassers
Abdampfrückstand bei 100°	298,0	299,2
Abdampfrückstand bei 170°	286,0	289,2
Glührückstand	248,0	253,2
Ammoniak	Spuren	Spuren
Chlor	8,2	5,3
Salpetrige Säure / Schweflige Säure	Spuren	Spuren
Verbrauch an $KMnO_4$ (mg auf 1 l W.)	9,2	11,4

(Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **40**. 723—25. Bruck a. L.) RÜHLE.

H. W. Clark und **George O. Adams**, *Studie über Kohlenstoff in Kloakenwasser und die Reinigung des Kloakenwassers.* In einer Reihe von Tabellen haben die Vff. die Ergebnisse ihrer Unters. über *Kloakenwasser* zusammengestellt. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 738—42. Oktober. [1/6.] 1911. Boston. State Board of Health.) STEINHORST.

E. T. Dittus und **R. G. Bowman**, *Die direkte Herstellung von Molybdänstahl im elektrischen Ofen.* Die Resultate der durch viele Tabellen erläuterten Ausführungen der Vff. sind folgende: *Molybdänstahl* ist im elektrischen Ofen herstellbar durch direkte Reduktion von Eisenerz unter Zugabe von Molybdänglanz. Molybdänstahl mit niederem Schwefelgehalt ist darstellbar bei Verwendungen von Molybdänglanz und Ferrosilicat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **3**. 717—23. Oktober. [1. Okt.] 1911. Golden. Colorado. Colorado School of Mines.) STEINHORST.

J. E. Duschsky, *Das Verhalten des Rohrzuckers und seiner Zerfallsprodukte beim Erwärmen. IV.* Die früher (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1911**. 581; C. **1911**. II. 1320) mitgeteilten Ergebnisse der Laboratoriumsverss. charakterisieren die Zers. des Zuckers beim Erwärmen in Lsgg. in den Fabriken nur qualitativ, da die Bedingungen, unter denen die Verss. im Laboratorium ausgeführt wurden, sich ganz bedeutend von den Bedingungen, unter denen das Erwärmen in den Raffinerien geschieht, unterscheiden. Durch die im vorliegenden berichteten Verss. sollte die Zers. auch unter den wechselnden Bedingungen der Arbeit in der Fabrik unter Berücksichtigung der einzelnen Stationen (Klärstation, Filtration, Kochen usw.) quantitativ verfolgt werden, und zwar wurde das Anwachsen der reduzierenden Substanzen in den Sirupen und den Prodd. der Raffinadefabrikation, das als gewisses Kriterium für den Gang der Zers. des Zuckers dient, zuerst untersucht. Hierüber wird berichtet. Auf die kurzen Bemerkungen über die Best. der Menge reduzierender Substanzen und ihre Berechnung kann hier ebensowenig wie auf die Einzelheiten der zahlreichen Verss. eingegangen werden. Die Ergebnisse sind: Auf der Klärstation entsteht ein Anwachsen von reduzierenden Substanzen; es ist größer beim Auflösen von Sandzucker in den sauer reagierenden Abwässern als in reinem W. Beim Stehenlassen der Sirupe bei hoher Temp. (70 bis 80°) in den Kesseln der Klärstation findet innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit eine bedeutende Vermehrung der reduzierenden Substanzen statt. Die Filtration der Sirupe durch Knochenkohle verursacht keine Veränderung der Menge der reduzierenden Substanzen. Während des Kochens von Raffinadesirup, des

Stehens der Füllmasse im Füllhause und auf der Trockenstation ist ein Anwachsen der reduzierenden Substanzen nicht festzustellen.

Da die Bedingungen der Arbeit in jeder einzelnen Fabrik einen zu großen Einfluß auf den Vorgang der Anhäufung reduzierender Stoffe in den Fabrikationsprodd. ausüben, so hebt Vf. hervor, daß aus seinen, in einer Fabrik angestellten Verss. irgendwelche allgemeine Schlüsse nicht zu ziehen sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 989—1005. November 1911.) RÜHLE.

Franz Herles, *Über optisch-aktive, der Einwirkung des Kalkes in der Wärme unterliegende Substanzen.* Unter Hinweis auf seine früheren Feststellungen (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **30**. 438. [1905/6.] und **34**. 634; C. **1910**. II. 916) und deren Bestätigung durch verschiedene Autoren, zuletzt durch ANDRLÍK u. STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **35**. 257; C. **1911**. I. 758) weist Vf. die von WEISBERG und von PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 354; C. **1910**. I. 390) dagegen erhobenen Einwände zurück. Vf. sieht auf Grund neuer, von ihm angestellter Verss. die Ggw. polarisierender, der Einw. des Kalkes in der Wärme unterliegender Stoffe in der Rübe als erwiesen an. Ihre Menge kann gelegentlich sehr gering sein, wodurch infolge ihrer durch den CaO bewirkten Ausfällung nur eine sehr geringe Abnahme der Polarisation eintreten würde; sie ist wahrscheinlich abhängig von verschiedenen Umständen, insbesondere der Witterung, Bodenbeschaffenheit, Düngung, der Art der verwandten Samen usw. (Vgl. nachf. Ref.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **36**. 72—79. November 1911. Prag.) RÜHLE.

Franz Herles, *Vereinfachte Methode zur Bestimmung optisch-aktiver, der Einwirkung des Kalkes in der Wärme unterliegender Stoffe in den Rüben.* Bei dem bisherigen Verf. (vgl. vorst. Ref.) werden die Reagenzien Kalk und Bleizucker abgewogen. Um dies zu vermeiden, verwendet Vf. neuerdings Kalkmilch (100 g reiner gebrannter Kalk werden gelöscht und zu 1 l aufgefüllt) und Bleizuckerlsg. (350 g in 1 l). Zur Ausführung eines Vers. werden in zwei 100 ccm-Polarisationskölbchen je das doppelte Normalgewicht Rüben- oder Diffusionssaft eingewogen. In das eine der Kölbchen werden vorher 40 ccm der Bleizuckerlsg. und sodann 10 ccm der vorher gründlich durchgemischten Kalkmilch gegeben; der entstehende Schaum wird durch Ä. beseitigt; dann wird mit W. zur Marke aufgefüllt, geschüttelt bis zum Lösen des Kalkes, filtriert und polarisiert (1). Man kann sich auch eine Kalk-Bleizuckerlsg. herstellen (100 ccm der 10%ig. Kalkmilch werden mit der Bleizuckerlsg. zu $^1/_2$ l aufgefüllt), von der für jeden Vers. 50 ccm abzumessen sind. In dem zweiten Kölbchen werden zu der Saftmenge 10 ccm der Kalkmilch zugesetzt und gut gemischt; dann wird 3 Min. über der direkten Flamme oder 10 Min. in sd. Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen werden zum Neutralisieren des Kalkes 40 ccm der Bleizuckerlsg. zugesetzt, der Schaum mit Ä. beseitigt, mit W. zur Marke aufgefüllt, gut gemischt, filtriert und polarisiert (2). Es empfiehlt sich, die Polarisationen im 400 mm-Rohre auszuführen. Der Unterschied zwischen der 1. und 2. Polarisation wird durch die infolge der Einw. des Kalkes in der Hitze ausgefällten optisch-aktiven Substanzen bedingt. An Stelle des ausgepreßten Rübensaftes kann auch die durch Digestion von n × Normalmenge Rübenbrei in n × 100 ccm ohne Bleiessigzusatz erhaltene Lsg. verwendet werden. Wegen deren geringerer Konzentration werden 75 ccm in das Kölbchen abgemessen und 5 ccm Kalkmilch und 20 ccm Bleizuckerlsg. verwendet. Bei Verwendung von Preßsaft wird die gefundene Polarisation auf % der Rübe umgerechnet; bei Verwendung von 75 ccm Digestionslsg. sind, um % der Rübe zu erhalten, bei Benutzung eines 200 mm-Rohres zum Befunde $^1/_3$ desselben zu-

zuzählen, bei Benutzung eines 400 mm-Rohres $^1/_3$ abzuziehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **36**. 79—81. November 1911. Prag.) RÜHLE.

W. Rochlitzer, *Biererzeugung mit entcarbonisiertem Wasser.* Vf. berichtet über die guten Erfolge, die er bei der Biererzeugung mit nach dem Verf. von JALOWETZ (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 509; C. **1911**. II. 1891) entcarbonisiertem W. erzielt hat. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 574—76; Wchschr. f. Brauerei **28**. 541 bis 543. 11/11. 1911. Linz. Vortrag am 2. Internationalen Brauerkongreß in Chicago.) KEMPE.

P. Mühle, *Terpentinöl und Terpentinölersatz.* Erwiderung auf die Arbeit von A. HERBIG (Farbenztg. **16**. 2739; C. **1911**. II. 1280). Vf. kommt zu dem Schluß, daß Krystallöl und Petrolbenzin ebensogute Verdünnungsmittel für Lackextrakte sind, wie Terpentinöl. (Farbenztg. **17**. 400—4. 25/11. 1911.) ALEFELD.

Em. Gottlieb, *Über ein recentes Dammarharz aus Mittelborneo (Dammar Daging).* Es handelt sich wahrscheinlich um das Harz der Dipterocarpee Retinodendron Rassak (Vatica Rassak Bl.). F. 130—150°, l. in Ä. u. Ä.-A., fast unl. in 80%ig. Chloralhydratlsg., l. in A. zu 82%, in PAe. zu 30%, in CS_2 zu 45%, in Bzl. zu 25%, in Chlf. zu 18%, in Aceton zu 60%, in Holzgeist zu 70%, in Amylalkohol zu 50%. SZ. direkt 140—142, indirekt 148,4—151,2, VZ. k. nach 1 bis 3 Tagen 159,6—162,4, h. nach 1—2 Stdn. 163,5—165,2. — Der äth. Harzlsg. ließ sich durch Ammoniumcarbonatlsg. nichts entziehen. Dagegen gab die Harzlsg. an Sodalsg. ca. 35% einer Harzsäure, $C_{44}H_{44}O_4$, *Dagingolsäure* genannt, ab. Weißes, amorphes Pulver, über das Pb-Salz gereinigt, F. 170°, ll. in A., Ä., CS_2, Aceton, swl. in 80%ig. Chloralhydratlsg. und PAe. SZ. direkt 137,70—139,49, indirekt 138,32—140, VZ. k. nach 24 Stdn. 142,80, nach 48 Stdn. 145,60, h. 145,60—151,20. Die S. ist einbasisch. — Der mit Sodalsg. erschöpften Harzlsg. konnte durch 1%ig. Kalilauge eine Harzsäure der Formel $C_{13}H_{26}O_3$, *Daginginolsäure* genannt, in einer Ausbeute von ca. 30% entzogen werden. Weißes, amorphes Pulver, über das Pb-Salz gereinigt, F. 125—126°, ll. in A. und Aceton, schwerer in Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in PAe. SZ. direkt 240,80—243,36, indirekt 240,80—243,60, VZ. k. nach 1 bis 2 Tagen 248,20—254,80, h. 244,80—257,60. Die S. ist einbasisch. — Außerdem wurde ein äth. Öl in einer Ausbeute von ca. 15% und ein Resen, das *Dagingoresen*, $C_{22}H_{28}O$, in einer Menge von ca. 16% isoliert. (Arch. der Pharm. **249**. 701 bis 705. 2/12. 1911. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Em. Gottlieb, *Über ein recent-fossiles Dammarharz aus Mittelborneo.* Das fragliche Harz wird an Ort und Stelle aus der Erde gegraben. F. 130—150°, vollständig l. nur in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe, l. in A. zu 28%, in Aceton zu 40%, in Bzl. zu 16%, in Terpentinöl zu 35%, in Chlf. zu 15%, in CS_2 zu 18%, in Ä. zu 65%, in PAe. zu 4%. In 80%ig. Chloralhydratlsg. ist das Harz nahezu unl. — Der in Ä. l. Anteil gab an Ammoniumcarbonatlsg. ca. 18% einer einbasischen *Harzsäure* von der Zus. $C_{16}H_{26}O_3$, F. 135°, SZ. direkt 154,0, indirekt 161,8, VZ. nach 1—2 Tagen 165,2—170,8, ab. Durch 1%ig. Sodalsg. konnten dieser äth. Harzlsg. sodann 25% einer anderen, ebenfalls einbasischen, in Ä. swl. *Harzsäure*, $C_{14}H_{32}O_2$, F. 103—105°, SZ. direkt 168,0, indirekt 178,20, VZ. k. 182,0 bis 187,6, h. 193,2, entzogen werden. An 1%ig. Kalilauge gab die mit Ammoniumcarbonat und Soda erschöpfte äth. Harzlsg. ca. 18% einer *Harzsäure*, $C_{12}H_{18}O_2$, F. 120—122°, l. in A., swl. in Ä., SZ. direkt 196, indirekt 198,8, VZ. k. 199,5 bis 201,6, h. 201,6, ab. Ferner enthielt die äth. Harzlsg. ca. 8% äth. Öl und ca. 6% in Ä. unl. Resen.

Der in Ä. unl. Teil des Harzes löste sich zu ca. 28% in Ä.-A. Diese Lsg.

gab an 1%ig. Kalilauge ca. 3% einer in A. l. Harzsäure ab. Das zurückbleibende *Resen*, $C_{12}H_{22}O_2$, Ausbeute 15%, wurde durch Behandeln mit KOH in der Kälte von einer geringen Menge einer in KOH l. Beimengung zuvor befreit. — Der in Ä. und in Ä.-A. unl. Teil des Harzes gab an sd. A. ca. 1% ab. Der Rest von ca. 6% bestand aus einem bassorinartigen Körper. — Seinem ganzen Verhalten nach schließt sich dieses Harz den Kopalen an. (Arch. der Pharm. **249**. 705—10. 2/12. 1911. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 241781 vom 29/5. 1909. [9/12. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 238361 vom 26/1. 1909; C. **1911**. II. 1076.)

Walter Brückner, Charlottenburg, *Verfahren zum Abwaschbarmachen von Wäsche durch einen Überzug mit Nitrocellulose, gelöst in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln.* Durch Vorbehandlung des Wäschestückes mit einer aus organischen SS., Chlorzink und Amylalkohol bestehenden Mischung wird eine geringe Anätzung der Faser des Wäschestückes, bezw. der Stärke erreicht, die das spätere Eindringen der Imprägnierungslsg. und das feste Anhaften des gebildeten Überzuges befördert.

Kl. 8m. Nr. 241558 vom 8/4. 1910. [5/12. 1911].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von zur Seidenerschwerung benutzten Natriumphosphatbädern*, dadurch gekennzeichnet, daß letztere in der Hitze mit geringen Mengen solcher wasserlöslichen Metallsalze behandelt werden, deren Phosphate wasserunl. sind. Als solche Salze können die wasserlöslichen Salze des Calciums, Bariums, Strontiums, Magnesiums, Zinks und Aluminiums angesehen werden. Durch Zusatz solcher Salze entsteht in dem Bad ein Nd., der alles in dem Bad vorhandene *Zinn* enthält. Durch Abfiltrieren wird das Bad frei von Zinnverbb. und wieder gebrauchsfähig erhalten.

Kl. 8m. Nr. 241802 vom 29/9. 1909. [13/12. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; frühere Zusatzpatente: 239336, 239337, 239338, 239339, 241140 und 241141; C. **1912**. I. 61.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form.* Die Indigweißpräparate, wie sie z. B. in Form der hochprozentigen Indigweiß- oder Indigweißalkalikohlenhydratpräparate (Patentschriften 192872 und 200914) insbesondere für den Orient hergestellt werden, zeigen u. a. vor den im Handel befindlichen Indigopräparaten den Vorteil, daß der Färber nicht erst einen Reduktionsprozeß durchzuführen hat, der in seinem Verlauf außerordentlich von der mehr oder weniger feinen Verteilung des Indigos abhängig ist. Versetzt man ein Indigweiß- oder Indigweißalkalipräparat mit einem der Körper, wie sie im Hauptpatent 237368 (C. **1911**. II. 651) genannt sind, also z. B. mit benzylanilinsulfosaurem Salz, so ergibt sich, daß der durch Luft während der Führung der Küpe etwa entstandene Indigo derartig fein verteilt, bezw. kolloidähnlich ist, daß eine äußerst rasche Reduktion erfolgt.

Kl. 12d. Nr. 241710 vom 7/8. 1909. [12/12. 1911].

Siegfried Bornett, Cöln a. Rhein, *Filtermaterial für alkalische und saure Flüssigkeiten.* Es wurde gefunden, daß sich hierfür die sogenannten Kohlenstoff-

steine eignen, welche bekanntlich in der Weise hergestellt werden, daß man wenig aschenhaltigen Koks mahlt, mit etwa 20% Teer vermischt, die M. in Formen einstampft und unter Luftabschluß brennt.

Dieses Material kann selbst zur Filtration von hochkonz., siedend h. Lsgg. von *Kaliumhydroxyd* oder *Natriumhydroxyd* verwendet werden, ohne daß es angegriffen wird. Die Kohlenstoffsteine lassen sich in gleicher Weise zur Filtration verwenden wie die bisher gebräuchlichen Filterplatten, also in offenen Standfiltern, Nutschen und Druckfiltern.

Kl. 12e. Nr. 241767 vom 7/1. 1910. [12/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Vorrichtung zur Verteilung von Flüssigkeiten in Absorptionstürmen, Kondensationstürmen, Rektifizierkolonnen usw.* Als Verteilungsmittel für die Fl. werden Schichten von porösem Material benutzt, wie Sand, Kohlenpulver, Metallpulver usw., oder Platten, Stäbchen, Röhrchen usw. aus porösem Material, wie gebranntem Ton, gesintertem Quarz, porösem Zement usw., durch welche die Fl. hindurchsickert und an entsprechend angeordneten Tropfkanten oder Spitzen zum Abtropfen oder Ablaufen gebracht wird. Durch Abänderung sowohl der Korngröße, bezw. Porosität und Schichtdicke des porösen Materials, als auch der Schichthöhe der Fl. auf den Verteilungsplatten hat man es in der Hand, die Abtropfgeschwindigkeit nach Belieben zu regulieren.

Kl. 12h. Nr. 241029 vom 25/3. 1909. [21/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237676 vom 24/11. 1908; C. **1911**. II. 1077.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Ausführungsform der durch Patent 237676 geschützten Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung wässeriger Lösungen.* Bei dieser Abänderung ist zwischen Kathode und Anode zunächst ein in bekannter Weise zickzackförmig ausgebildeter Gasfänger und erst über diesem der Salzträger angeordnet.

Kl. 12h. Nr. 241882 vom 18/6. 1910. [15/12. 1911].

Harry Pauling, Gelsenkirchen, *Ofen zur elektrischen Gasbehandlung.* Es wird die der Flamme zugekehrte Seite der Ofenwandung bis zu einer Tiefe, bei welcher die durch die Hitze der Flamme erzeugte Leitfähigkeit der Ofenwandung aufhört, durch ein zusammenhängendes Netzwerk von Kanälen in beliebig gestaltete, voneinander durch diese Kanäle isolierte Elemente von solcher Größe zerlegt, daß eine Teilnahme der Ofenwand an der Leitung des elektrischen Stromes ausgeschlossen ist. Handelt es sich um elektrische Entladungen mit einer gegebenen Richtung, längs welcher die Spannung in der Gasstrecke abfällt, z. B. ortsfeste, sogenannte stabile Flammen, so brauchen die die Flächenelemente bedingenden Kreuz- u. Querkanäle nicht angewendet zu werden, sondern man kann sich mit Kanälen begnügen, welche in der Richtung des Spannungsgefälles voneinander isolierte Flächenelemente erzeugen.

Kl. 12i. Nr. 241509 vom 13/10. 1909. [5/12. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 31/12. 1908 ist anerkannt.)

Frederic John Falding, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure* mittels hoher, turmähnlicher Kammern unter Einleiten der Reaktionsgase von oben in die Kammern und Ableiten der Restgase unten aus den Kammern, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei ein aus einer einzigen Kammer und einem mit dieser Kammer verbundenen Kühler bestehendes System anwendet.

Kl. 12i. Nr. 241669 vom 15/5. 1910. [9/12. 1911].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus Silicium und Ätzalkalilösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Auflsg. des Ätzalkalis und die Anwärmung der Fl. bis zu der für die Umsetzung mit *Silicium* erforderlichen Temp. durch die Einw. von Aluminium oder Aluminiumlegierungen auf das das Ätzalkali enthaltende W. bewirkt. Es zeigte sich, daß $^1/_{30}$ des Gewichtes des Ätznatrons an Aluminium in Form von $^1/_2$ mm starkem Blech genügt, um eine etwa 90° heiße, 20—25%ig. Ätznatronlsg. in etwa $^1/_2$ Stde. herzustellen, selbst wenn man von vornherein kaltes W. u. große feste Ätznatronstücke anwendet. Die so erhaltene heiße Lsg. reagiert alsdann stürmisch mit dem Silicium.

Kl. 12i. Nr. 241712 vom 13/12. 1910. [11/12. 1911].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von Wasserstoff unter Druck auf nassem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß die Rk. zur Erzeugung des *Wasserstoffs* unter einem Druck vor sich geht, der größer ist als die Spannung des Wasserdampfes bei der Temp., bei der die Rk. stattfindet. Dadurch wird bezweckt, den größeren Teil der entstehenden Wärme in der Reaktionsflüssigkeit festzuhalten und durch Verhinderung der Verdampfung dieser Fl. trockenen Wasserstoff zu erhalten, während gleichzeitig dessen Darst. beschleunigt und die Menge der zur Rk. erforderlichen Fl. verringert wird. In der Patentschrift ist die Anwendung von Calciumhydrür und W., von körnigem Aluminium oder pulverigem Silicium und Natronlauge sowie von Eisenspänen u. Schwefelsäure erwähnt. — Der Wasserstoff dient besonders zum Füllen von Ballons auf freiem Felde und für autogene Schweißung.

Kl. 12i. Nr. 241702 vom 10/10. 1909. [8/12. 1911].

Albert Pietzsch und **Gustav Adolph**, München, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß gereinigte, feste, überschwefelsaure Alkalisalze in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt werden. Es gelingt so die Herst. von 30%ig. und stärkeren Lsgg. von Wasserstoffsuperoxyd mit nahezu theoretischen Ausbeuten.

Kl. 12i. Nr. 241711 vom 8/4. 1911. [11/12. 1911].

Hugo Schellhaass, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Nitrat und Schwefelsäure in kontinuierlicher Weise*, unter Gewinnung von Destillaten gleicher oder verschiedener Konzentration und unter Gewinnung von Bisulfat oder Sulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man Salpeter und Schwefelsäure event. in erhitztem Zustande getrennt und fein zerteilt so in den Reaktionsraum einführt, daß sie sich in dieser feinen Zerteilung im Retortenraum schwebend vollkommen mischen und restlos miteinander reagieren können.

Kl. 12i. Nr. 241893 vom 3/3. 1911. [15/12. 1911].

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., und **Philibert Brand**, Grünau, Mark, *Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Borax*. Man erhält bei verhältnismäßig niederer Temp., selbst bei Anwendung von metallischem, z. B. Eisenpfannen, einen rein weißen, vollkommen wasserfreien *Borax*, wenn man zuerst aus zerkleinertem oder feinkrystallinischem Borax bei einer unterhalb des F. des krystallisierten Borax liegenden Temp. (zweckmäßig bei einer Anfangstemp. von 70°, die allmählich bis 90° gesteigert wird), so viel Krystallwasser entfernt, daß in dem verbleibenden Krystallwasser ein Schmelzen des Borax selbst bei höherer Temp. nicht mehr möglich ist. Es genügt hierbei, den ursprünglichen

Wassergehalt des krystallisierten Borax (47,12%) auf etwa 30% herabzusetzen. Die vollständige Entwässerung wird dann bei einer Temp. von 350—400° durchgeführt.

Kl. 12k. Nr. 241782 vom 18/6. 1910. [16/12. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 237609 vom 17/4. 1910; C. **1911**. II. 813.)

Wilhelm Müller, Essen, Ruhr, *Sättigungsapparat zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Destillationsgasen von Kohle.* Die Abänderung besteht darin, daß der Laugenumlauf in wagerechter Richtung bewirkt und außerdem eine von außen regulierbare Umlaufgeschwindigkeit des Säurebades ermöglicht wird.

Kl. 12k. Nr. 241852 vom 11/6. 1907. [15/12. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 227854 vom 11/1. 1907; C. **1910**. II. 1577.)

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Carbiden.* Bei dem Verf. des Hauptpat. ist es zweckmäßig, wenn man den Heizkörper vor der Berührung mit der Carbidmasse schützt, indem man innerhalb der Carbidmasse einen Hohlraum oder eine Kammer anordnet oder bildet, in welcher dieser Heizkörper sich befindet, der z. B. die Form eines Stabes, event. einer Spirale besitzt. Der Hohlraum, bezw. diese Kammer u. ebenso der Heizkörper werden vorteilhaft in vertikaler Richtung angeordnet, wodurch eine lange Heizvorrichtung ohne Stützung möglich ist. Die Umhüllung der Heizkammer muß genügend wärmeleitend sein. Da das an der Grenze der Kammer befindliche Carbid in die betreffenden Stickstoffverbb. umgewandelt wird, welche nunmehr um diese Kammer oder diesen Hohlraum eine einen mechanischen Zusammenhalt besitzende Hülle bilden, ist es nicht nötig, daß die anfänglich angeordnete Umhüllung der Heizkammer dauernd haltbar ist. Diese kann infolge des Prozesses selbst und der dabei entwickelten Temp. zerstört werden. So kann die Umhüllung dieses Hohlraumes aus dünnem Metallblech oder auch aus zerstörbaren organischen Stoffen hergestellt sein.

Kl. 12i. Nr. 241522 vom 5/12. 1907. [4/12. 1911].

A. Wernicke, Halle a/S., *Aus mehreren Siebtrommeln bestehende Vorrichtung zur Gewinnung von Kieserit aus Kalirohsalzen* unter gleichzeitiger Lsg. des Chlorkaliums mittels Abschlämmens durch Chlorkaliumlsg. im Gegenstrom, dadurch gekennzeichnet, daß die Siebtrommeln an einer Stirnseite mit einem Rand, an der anderen mit einem Kranz von Schöpfbechern ausgestattet sind, welche das in den Trommeln verbliebene Salzgemisch in eine Schurre zur nächsten Trommel oder hinaus befördern, Es findet eine ganz energische Bewegung des Rückstandes statt, die den Zerfall desselben und die Abgabe des Kieserits begünstigt. Ferner wird der kieserithaltige Rückstand in der Chlorkaliumlsg. der nächsten Siebtrommel verteilt, wodurch eine Trennung des Kieserits vom Steinsalzrückstand infolge des höheren spezifischen Gewichtes des Kieserits erfolgt.

Kl. 12o. Nr. 241424 vom 9/10. 1910. [30/11. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen und einer dreifachen Bindung.* Es werden die *Glykole* vom Typus I. mit wasserentziehenden Mitteln

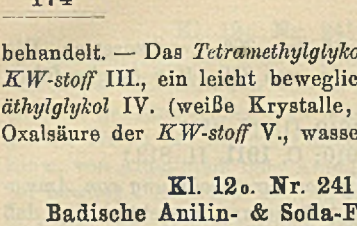
I. $\begin{matrix} C\cdot C(OH)< \\ \vdots\vdots \\ C\cdot C(OH)< \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C\cdot C(CH_3)_2(OH) \\ \vdots\vdots \\ C\cdot C(CH_3)_2(OH) \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C\cdot C(CH_3):CH_2 \\ \vdots\vdots \\ C\cdot C(CH_3):CH_2 \end{matrix}$

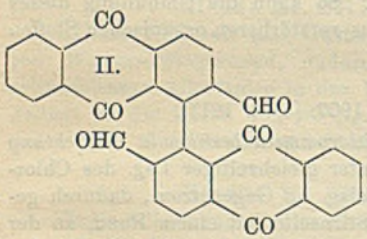
IV. $\begin{matrix} C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)OH \\ \vdots\vdots \\ C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)OH \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3 \\ \vdots\vdots \\ C\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3 \end{matrix}$

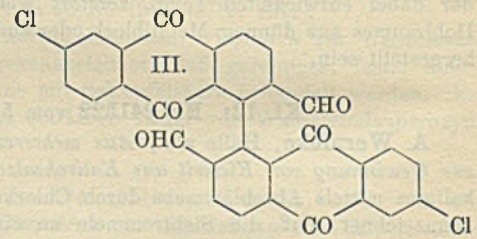
behandelt. — Das *Tetramethylglykol* (II.) gibt mit Kaliumbisulfat bei 140—150° den *KW-stoff* III., ein leicht bewegliches, farbloses Öl, $Kp._{17}$ 32°. — Aus *Dimethyldiäthylglykol* IV. (weiße Krystalle, F. 53°, $Kp._{20}$ 126°) entsteht beim Erhitzen mit Oxalsäure der *KW-stoff* V., wasserhelles Öl, $Kp._{20,5}$ 71°.

Kl. 12o. Nr. 241472 vom 13/9. 1910. [1/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Behandelt man 1-Halogenanthrachinon-2-aldehyd (I.) oder dessen kernsubstituierte Derivate mit halogenabspaltenden Mitteln, wie z. B. Kupfer, zweckmäßig unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie Naphthalin, Nitrobenzol usw., und unter Zusatz alkalisch wirkender Substanzen, wie Natriumcarbonat, Pottasche usw., so gelangt man zu neuen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe, welche wichtige Ausgangmaterialien zur Darst. von Farbstoffen sind. Die Kondensation erfolgt in der Weise, daß 2 Mol. unter Austritt von Halogen aneinander gekettet werden. So entsteht bei Anwendung von *1-Chloranthrachinon-2-aldehyd* als Ausgangsmaterial ein Körper, dessen Analyse auf die Formel II. stimmt. Diese Verb. $C_{30}H_{14}O_6$ krystallisiert aus h. o-Dichlorbenzol; Lsg. in konz. Schwefelsäure rotgelb. — *6,1-Dichloranthrachinon-2-aldehyd* oder *7,1-Dichloranthrachinon-2-aldehyd* [oder ein Gemisch beider, erhältlich aus den im Patent 211 927 erwähnten 6- (bezw. 7-)Chlor-1-amino-2-methylanthrachinonen durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und der Methylgruppe durch den Aldehydrest gemäß den Verff. der Patt. 216 715 und 174 984] geben beim Erhitzen







mit fein verteiltem Kupfer u. Pottasche den *6,6'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd* (III.), bezw. die entsprechende 7,7'-Dichlorverbindung, bezw. das Gemenge beider.

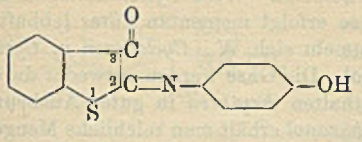
Kl. 12o. Nr. 241559 vom 7/10. 1909. [5/12. 1911].

Georg Ornstein, New-York, *Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid durch Vereinigung von Acetylen und Chlor* mit Hilfe nicht flüchtiger Katalysatoren, z. B. Eisen, oder unter Einw. chemisch wirksamer Strahlen, dadurch gekennzeichnet, daß in eine von vornherein vorhandene Menge *Acetylentetrachlorid* Chlor u. *Acetylen* in Abwesenheit fester, indifferenter Verdünnungsmittel derart eingeleitet werden, daß sich das Chlor im Acetylentetrachlorid löst und sich darauf unter dem Einfluß des Katalysators oder der wirksamen Strahlen mit dem Acetylen verbindet.

Kl. 12o. Nr. 241623 vom 28/6. 1910. [6/12. 1911].

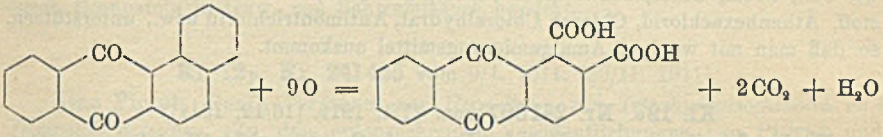
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Oxyarylderivaten des 2-Imino-3-ketodihydro-(1-)thionaphthens.* Man gelangt zu α-(2-)Derivaten des *2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthens* und hieraus zu diesem selbst, wenn

man *3-Oxy-(1-)thionaphthen* oder seine Substitutionsprodd., Homologe und Analoge, einschließlich der 2-Carbonsäure, mit äquivalenten Mengen von p-Oxyarylaminen, wie z. B. p-Aminophenol, in alkal. Lsg. oxydiert. — Das p-Oxyanil (nebenst.) aus 3-Oxy-(1-)thionaphthen und *p-Aminophenol* bildet gelbe Nädelchen; sein Natriumsalz ist in W. ll. mit violetter Farbe, durch Kochsalz aussalzbar. Kocht man das Oxyanil kurze Zeit mit 20%ig. Schwefelsäure, so entsteht *2,3-Diketodihydro-(1-)thionaphthen*.



Kl. 12o. Nr. 241624 vom 15/10. 1910. [6/12. 1911].

Roland Scholl, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure.* Es wird *Naphthanthrachinon* mit sauren Oxydationsmitteln behandelt:



Es können die verschiedensten Oxydationsmittel benutzt werden, z. B. Chromsäure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat bei Ggw. freier S., Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Quecksilber, Salpetersäure u. chlorsaures Kalium, Salpetersäure u. Chromsäure, verd. Schwefelsäure u. Kaliumbichromat etc. Die *Anthrachinon-1,2-dicarbonsäure* (gelbe Krystalle) ist l. in verd. Alkalien u. wird aus der Lsg. durch Mineralsäuren wieder ausgefällt. In Schwefelsäure von 66° Bé. löst sie sich auf. Sie geht mit großer Leichtigkeit in ihr Anhydrid über, so daß man ihren bei etwa 270° liegenden F. nur bestimmen kann, wenn man das Thermometer mit dem Schmelzpunktröhrchen in ein vorgeheiztes Bad taucht. Bei der sonst üblichen Art der Schmelzpunktsbest. tritt während des Erhitzens Anhydrisierung ein. Das reine Anhydrid schm. bei 322—324°. Durch Krystallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die S. völlig rein in Form ihres Anhydrids. Die S. sowie ihr Anhydrid sollen für die Darst. von neuen Farbstoffen und der Ausgangsmaterialien für solche Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 241823 vom 18/1. 1910. [14/12. 1911].

Alexis A. Shukow, St. Petersburg, *Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen mit Hilfe von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel* dadurch gekennzeichnet, daß das als Kontaktsubstanz benutzte Nickel durch Zers. von Nickelcarbonyl erzeugt wird, indem man *Nickelcarbonyl* oder nickelcarbonylhaltige Gase in das fl., der Einw. von Wasserstoff zu unterwerfende Ausgangsmaterial bei einer Temp. einleitet, die oberhalb der Zersetzungstemp. des Nickelcarbonyls liegt. Die Verteilung des auf diese Weise erhaltenen Nickels ist so fein, daß das Reaktionsgemisch schwarz wie Tinte aussieht und das ausgeschiedene Nickel sich nur äußerst langsam erst nach stundenlangem Stehen absetzt; dieses fein verteilte Nickel ist sehr aktiv und besitzt eine ausgezeichnete Kontaktwirkung. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Überführung von *Cottonöl* in Stearinsäure.

Kl. 12o. Nr. 241895 vom 12/3. 1910. [15/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren und seinen Homologen*, darin bestehend, daß man *Cyclohexanol*

oder seine Homologen bei Ggw. oder Abwesenheit von die Zers. befördernden Mitteln durch Erhitzen auf Tempp. über 500° zersetzt. Wird *Cyclohexanol* in ein auf etwa 600° erhitztes Eisenrohr eingetropft, so erfolgt momentan unter lebhafter Gasentw. Zers. In der gekühlten Vorlage sammeln sich W., *Cyclohexen* u. *Cyclohexanon* sowie wenig unverändertes Cyclohexanol. Die Gase werden entweder durch Brom fixiert oder direkt kondensiert. Sie enthalten *Erythren* in guter Ausbeute. Aus *o-Methylcyclohexanol* u. aus *Methyl-(1)-cyclohexanol* erhält man reichliche Mengen von *Isopren*.

Kl. 12o. Nr. 241896 vom 21/10. 1910. [16/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Pinakon aus Aceton*. Es wurde gefunden, daß *Pinakon* durch Einw. von Aluminiumamalgamen, bezw. amalgamiertem Aluminium auf *Aceton* mit guter Ausbeute erhalten werden kann. Man kann die Rk. durch Zusatz geeigneter Mittel, wie Jod, Brom, Chlor, bezw. deren Verbb., wie Chlf., Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthanhexachlorid, Chloral, Chloralhydrat, Antimontrichlorid usw., unterstützen, so daß man mit weniger Amalgamierungsmittel auskommt.

Kl. 12o. Nr. 241897 vom 11/1. 1911. [16/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Adipinsäurediamid und β-Alkyladipinsäurediamiden*, darin bestehend, daß man die freien SS. oder ihre Ammoniumsalze im Ammoniakstrom erwärmt. Es genügt, durch die SS. unter Erwärmen einen Ammoniakstrom zu leiten, bis die Wasserabspaltung aufhört. Die Temp. kann dabei in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Adipinsäureamid* und von *β-Methyladipinsäureamid* bei Tempp. von 200, bezw. 165—170°.

Kl. 12o. Nr. 241898 vom 11/12. 1910. [16/12. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 222236vom 21/11. 1908; C. **1910**. I. 1999.)

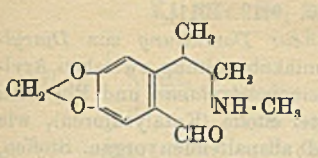
Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäureanhydrid aus Acetaten*. Man kann das Verf. des Hauptpat. auch ohne die vorgeschriebenen niederen Tempp. mit Erfolg ausführen, wenn man die Einw. des Chlors auf das Gemisch von essigsaurem Salz und Schwefel in Ggw. von *Essigsäureanhydrid* vor sich gehen läßt. Als ungefähre Temperaturgrenze, bis zu welcher hinauf die Rk. glatt und mit guten Ausbeuten verläuft, ist die Temp. von etwa +40 bis 50° anzugeben.

Kl. 12p. Nr. 241136 vom 13/11. 1910. [25/11. 1911].

Martin Freund, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Hydrastinin und analogen Basen aus Berberin*. Wenn man α-Alkyl-, α-Alkaryl- oder α-Aryldihydroberberine zu den tetrahydrierten Basen reduziert, an diese Alkylierungsmittel anlagert u. alsdann die quaternären Verbb. nach Überführung in die Ammoniumbasen mit Alkalien kocht, so gelangt man zu neuen Basen, z. B. nach folgenden Gleichungen:

$$C_{20}H_{18}(R)NO_4 + H_2 = C_{20}H_{20}(R)NO_4, \quad \text{(I.)}$$
$$C_{20}H_{20}(R)NO_4 + CH_3J = C_{20}H_{20}(R)NO_4 \cdot CH_3J, \quad \text{(II.)}$$
$$C_{20}H_{20}(R)NO_4 \cdot CH_3OH = H_2O + C_{20}H_{19}(R)(CH_3)NO_4. \quad \text{(III.)}$$

Die nach Gleichung (III.) erhältlichen Verbb. entstehen jedenfalls in der Weise, daß die Ammoniumbasen zunächst unter Verschiebung der Hydroxylgruppe auf-



gespalten u. in Pseudobasen umgelagert werden, welche dann 1 Mol. W. abspalten. — Es hat sich ergeben, daß bei der Oxydation das als Heilmittel geschätzte *Hydrastinin* (s. nebensteh. Formel) entsteht, u. daß somit die Verwandlung des leicht zugänglichen und billigen Berberins in das kostbare Hydrastinin möglich ist. — Aus *Benzyldihydroberberin* erhält man mit Salzsäure und Zinn das *α-Benzyltetrahydroberberin*, gelblichgrüne, schimmernde Nadeln, F. 163—165°, ll. in Bzl. und in Chlf., wl. in A. und Ä., unl. in W. — Der F. des Jodmethylats liegt bei raschem Erhitzen bei 225°; es ist in W. swl., in A., Ä., Bzl. wl., in Chlf. l. — Die mit Silberoxyd behandelte alkoh. Lsg. des Jodmethylats gibt beim Eindampfen ein Öl, aus dem durch Erhitzen mit Stangenkali eine krystallinische Base, F. 121—122°, erhalten wird. Die Base ist in W., A., Ä. wl., in Bzl. und Chlf. ll. — Die Oxydation der Base zu *Hydrastinin* wird durch Chromsäure, durch Salpetersäure oder durch Braunstein in Ggw. von Schwefelsäure bewirkt.

Kl. 12p. Nr. 241425 vom 9/4. 1911. [30/11. 1911].

Amé Pictet, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Tetrahydroisochinolin und Derivaten desselben.* Zu den entsprechenden Veröffentlichungen von PICTET und SPENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2030—36; C. **1911**. II. 967, und Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32**. 338—42; C. **1911**. II. 1694), sowie von PICTET und GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2036—45; C. **1911**. II. 968) ist nachzutragen, daß das aus *Homopiperonylamin* und *Methylal* dargestellte *Norhydrohydrastinin 6,7-Methylendioxytetrahydroisochinolin*) eine farblose Fl., $Kp._{50}$ 198°, bildet.

Kl. 12p. Nr. 241560 vom 24/12. 1909. [5/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237713 vom 24/7. 1909; C. **1911**. II. 1079.)

Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von phosphorreichen Eisen-Halogeneiweißverbindungen.* Verwendet man an Stelle der im Hauptpatent genannten Eiweißkörper deren Halogen- (Jod-, Brom-, Chlor-, Fluor-) substitutionsprodd., so gelangt man zu phosphorreichen *Eisen-Halogeneiweißverbb.* Man kann diese halogenierten Verbb. auch darstellen, indem man die nach dem Verf. des Hauptpatents erhältlichen phosphorreichen Eiseneiweißkörper nachträglich mit Halogenen behandelt. Die phosphorreichen Eisen-Halogeneiweißkörper bilden mit Alkalien l. Salze; die Erdalkali-, sowie Schwermetallsalze der Verbb. sind wl., bezw. unl. Die neuen Halogenverbb. zeigen alle Eigenschaften der entsprechenden phosphorreichen Eiweißkörper u. lösen sich wie diese im alkal. Darmsaft. Durch Pepsinsalzsäure werden sie nicht verdaut; ebensowenig wird durch dieses Reagens Halogen abgespalten.

Kl. 12p. Nr. 241831 vom 31/7. 1910. [13/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237713 vom 24/7. 1909; früheres Zus.-Pat. 241560; s. vorst. Ref.)

Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von phosphorreichen Metall-Eiweißverbindungen.* Es werden die Eisensalze durch die Salze des Aluminiums, Bleis, Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Wismuts oder Zinks ersetzt. Die phosphorreichen Metall-Eiweiß-, bezw. -Halogeneiweißkörper bilden mit Alkalien l. Salze, mit Erdalkalien und Schwermetallen dagegen wl. oder unl. Verbb. Die Prodd. sollen zu pharmazeutischen und technischen Zwecken Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 241853 vom 23/4. 1910. [9/12. 1911].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diarylaminen.* Es wurde gefunden, daß sowohl die Ammoniakabspaltung zwischen Arylaminen, als auch die Wasserabspaltung zwischen einem *Arylamin* und Phenolen durch Bruchteile von molekularen Mengen geeigneter Stoffe (Katalysatoren), wie z. B. durch sehr geringe Mengen Jod, oder von Jod abspaltenden organ. Stoffen, wie z. B. Jodoform, oder von Quecksilberjodid, -chlorid, -chlorür, -sulfat, Kobaltchlorür oder Antimontrichlorid so beschleunigt werden kann, daß mit Hilfe solcher Katalysatoren die *Diarylamine* außerordentlich leicht im reinen Zustande dargestellt werden können. Auch Chlorzink zeigt in geringerem Grade als die entsprechenden Mengen Jod wasserabspaltende Wrkg., während die Ammoniakabspaltung durch kleine Mengen Chlorzink fast ganz zurücktritt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2,2'-Dinaphthylamin*, F. 170,5°, aus 2-Naphthylamin und Jod bei 230°, ferner von *4,4'-Dioxydiphenylamin*, F. 169° (die Triacetylverb. schm. bei 132,5°), aus p-Aminophenol und Jod bei 200°, von *1-Phenylaminonaphthylamin*, $Kp._{10}$ 223°, aus 1-Naphthylamin, Anilin u. Jod bei 250°. — *1-o-Tolylaminonaphthalin*, $Kp._{9}$ 198—202°. — *1-Methoxyphenylaminonaphthalin*, $Kp._{13}$ 250 bis 252°, F. 110°. — *1-o-Methoxyphenylaminonaphthalin*, $Kp._{11}$ 226—228°, F. 99,5°. — *1-m-Tolylaminonaphthalin*, $Kp._{11}$ 234—237°; erstarrt in Kältemischung. — *1-p-Tolylaminonaphthalin*, $Kp._{10}$ 230°, F. 78°. — *1-m-Xylilaminonaphthalin*, $Kp._{9}$ 227—232°; wird nur langsam fest. — *1-p-Chlorphenylaminonaphthalin* (aus A.), F. 102—103°. — *1-m-Chlorphenylaminonaphthalin*, $Kp._{12}$ 238—241°, F. 72,5°. — *2-p-Chlorphenylaminonaphthalin* (aus *2-Naphthol*, p-Chloranilin und Jod bei 180—200°) hat den F. 101° und den $Kp._{13}$ 251,5°. — *2-m-Tolylaminonaphthalin* (aus 2-Naphthol, m-Toluidin u. Jod bei 180—200°) schm. bei 68—69°, $Kp._{15}$ 243—246°. — *2-o-Chlorphenylaminonaphthalin*, F. 89°, $Kp._{13,5}$ 236—238°. — *2-m-Chlorphenylaminonaphthalin*, F. 101°, $Kp._{11}$ 250—253°. — *2-p-Chlor-o-tolylaminonaphthalin*, F. 75°, $Kp._{15,5}$ 262—264°. — Aus m-Phenylendiamin, *2-Naphthol* und *Jod* erhält man bei 200—260° das *Di-2-naphthyl-m-phenylendiamin*, F. 234°.

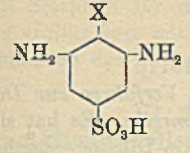
Kl. 22a. Nr. 241629 vom 26/11. 1910. [7/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffs.* Man gelangt zu einem sehr klaren Farbstoff von vorzüglicher Bügelechtheit und guter Lichtechtheit, wenn man 2 Moleküle 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylamin-7,7'-disulfosäure mit der Tetrazoverb. der Benzidin-o,o-disulfosäure, $NH_2 : SO_3H = 1 : 2$, vereinigt. Der Farbstoff läßt sich auf der Faser mit diazotiertem p-Nitranilin zu waschechten und gut ätzbaren Nuancen entwickeln.

Kl. 22a. Nr. 241630 vom 12/2. 1911. [5/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen des α,γ-Diketohydroindens und seiner Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man *α,γ-Diketohydroinden-β-carbonsäure* oder deren Derivate mit Diazoverbb. kombiniert und event. die entstandenen Prodd. noch mit verseifenden Mitteln behandelt. Bei Verwendung der Diketohydroinden-β-carbonsäure entsteht als Zwischenprod. die Carbonsäure des Farbstoffs, die in Ggw. von SS. ohne weiteres unter Kohlensäureabspaltung den Diketohydroindenfarbstoff liefert; bei Anwendung des Carbonsäureesters bildet sich zunächst der entsprechende Ester, der durch verseifende Mittel leicht in den Diketohydroindenfarbstoff übergeht. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch ihre Echtheitseigenschaften ausgezeichnet. Der Farbstoff aus diazotiertem 3-Chlor-6-nitranilin gibt, in der üblichen Weise verlackt, grünstichiggelbe Aufstriche von hervorragender Lichtechtheit.

Kl. 22a. Nr. 241677 vom 16/6. 1910. [9/12. 1911].



Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Wollfarbstoffen.* Die Derivate der *1,3-Phenylendiamin-5-sulfosäure* vom nebenstehenden Typus, worin X beliebige Substituenten, z. B. CH_3 oder Cl, bedeutet, durch Kombination mit der *4-Nitrodiazobenzol-2-sulfosäure* rote bis blaurote Wollfarbstoffe liefern. Die Farbstoffe zeichnen sich durch Egalisierungsvermögen, Licht-, Säure- und Dekaturechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 241678 vom 1/2. 1911. [8/12. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Aminodiarylätherdisulfosäuren* diazotiert, mit α-Naphthylamin kombiniert und das weiterdiazotierte Zwischenprod. mit 2-Naphthol-6- oder -7-sulfosäure vereinigt. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle in saurem Bade violette bis violettschwarze Färbungen von sehr guter Waschechtheit bei sonstigen guten Eigenschaften.

Kl. 22a. Nr. 241723 vom 11/11. 1910. [8/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von zur Färberei und Lackbereitung geeigneten Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man Diazo- oder Diazoazoverbb., die eine oder mehrere Nitro- oder Sulfogruppen oder beides enthalten, mit *α,γ-Diketohydroinden* kombiniert. Die Farbstoffe eignen sich sowohl zum Färben der tierischen Faser, als auch zur Herst. von Farblacken oder von Pigmenten. Ihre Nuance variiert von grünstichiggelb bis rotorange. Sofern sie Sulfogruppen enthalten, stellen sie gutegalisierende Wollfarbstoffe von besonders guter Lichtechtheit dar. Die in o-Stellung zum Azorest ein Hydroxyl enthaltenden Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, auf Beizen zu färben oder durch Nachchromieren echte rote bis rotbraune Nuancen zu liefern. Die mit den Kombinationsprodd. dargestellten Lacke sind von grüngelber bis roter Farbe, und sowohl durch ihre Wasser-, Sprit- u. Ölunlöslichkeit von Bedeutung, als auch von hervorragender Lichtechtheit.

Kl. 22b. Nr. 241631 vom 1/7. 1910. [9/12. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Es werden *Anthrachinon*, seine Homologen u. Derivate mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Ausgenommen ist die Anwendung der Aminoanthrachinone und der Reduktionsprodd. des Anthrachinons, welche durch Zusammenschluß zweier Anthrachinonmoleküle an dem Mesokohlenstoffatom entstanden sind, wie z. B. Dianthranol, Dianthron, Bianthron (vgl. die Patt. 136015, 186637, 206464 und 237751; C. 1911. II. 921). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Küpenfarbstoffe aus *Anthrachinon*, *Naphtanthrachinon*, *1-Chloranthrachinon*, *2-Chloranthrachinon* und aus *2-Rhodananthrachinon*.

Kl. 22b. Nr. 241786 vom 28/2. 1911. [9/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240520 vom 30/9. 1910; C. 1911. II. 1753.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Es lassen sich die Anthrachinonaldehyde oder deren Derivate durch die entsprechenden ω-Dihalogenmethylanthrachinone oder deren Derivate ersetzen. Man erhält mit diesen bei der darauffolgenden Kondensation mit Anthrachinonhydrazinen die gleichen als Küpenfarbstoffe verwendbaren Prodd. Bei Verwendung der ω-Dihalogenmethylanthra-

chinone wird zweckmäßig unter Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, wie Natriumacetat, gearbeitet.

Kl. 22b. Nr. 241805 vom 24/2. 1911. [12/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung küpenfärbender Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe.* Es hat sich gezeigt, daß man durch Kondensation von Aldehyden, bezw. ω-Dihalogenmethylderivaten der Anthrachinonreihe mit Harnstoff oder Thioharnstoff zu Derivaten gelangt, welche kräftige Küpenfarbstoffe sind. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man den Aldehyd, bezw. das ω-Dihalogenmethylderivat mit Harnstoff, bezw. Thioharnstoff in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Chinolin, Pyridin, so lange auf 120—150° erhitzt, bis eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr erfolgt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Anthrachinon-2-aldehyd* mit *Harnstoff* u. mit *Thioharnstoff*, sowie von *ω-Dichlor-2-methylanthrachinon* mit *Thioharnstoff*.

Kl. 22b. Nr. 241806 vom 7/1. 1911. [13/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alizarin*, darin bestehend, daß man *Anthrachinon* bei Ggw. von Sulfiten mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln mit Alkalien von einem Alkaligehalt unter 50% verschmilzt. Das gewonnene *Alizarin* ist sehr rein.

Kl. 22b. Nr. 241837 vom 23/7. 1910. [11/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Wenn man Halogencarbanilide der allgemeinen Formel Hl·R·NH·CO·NH·R·Hl, worin Hl ein Halogenatom, R einen substituierten oder nichtsubstituierten aromatischen Rest bedeutet, mit Aminoderivaten der Anthrachinonreihe in Rk. bringt, entstehen Prodd., die als Zwischenprodd. und zum Teil als Küpenfarbstoffe wertvoll sind. — Das dunkelbraune Kondensationsprod. aus *α-Aminoanthrachinon* und *p,p-Dibromcarbanilid* ist l. in konz. Schwefelsäure mit graugrüner und in warmem Nitrobenzol mit violettbrauner Farbe. In A., Bzl. swl. und läßt sich mit alkal. Hydrosulfit leicht verküpen; Baumwolle wird aus der Küpe in bordeauxfarbener Nuance angefärbt.

Kl. 22b. Nr. 241838 vom 26/7. 1910. [12/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß sich *Aminoanthrachinone* in glatter Weise mit Halogenverbb. von folgender allgemeiner Formel umsetzen: Hl·R·NH·CO·$(CH_2)_n$·CO·NH·R·HCl, worin Hl = Halogen, R einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Arylenrest, n = 0, 1, 2, 3 . . . bedeutet. Das Kondensationsprod. aus *α-Aminoanthrachinon* und *p,p-Dibromoxanilid* (durch Erhitzen mit Kupferchlorid, Natriumacetat u. Nitrobenzol) ist l. in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in h. Nitrobenzol mit roter Farbe und färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe Wolle u. Baumwolle in rötlichen Tönen.

Kl. 22c. Nr. 241615 vom 16/6. 1910. [7/12. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen.* Man kann zu beizenfärbenden *Oxazinfarbstoffen* dadurch gelangen, daß man *p-Nitrosophenole* oder ähnlich wirkende Substanzen, wie z. B. *Chinonchlorimide* oder Substitutionsprodd. dieser Körper, mit *Pyrogallolderivaten*, wie z. B. Gallussäure, ihren Estern, ihrem Amid, Anilid, Pyrogallolsulfosäure, Tannin, kondensiert. Man erhält so Farbstoffe, deren Chromlacke

sich durch ihre Wasch- und Chlorechtheit auszeichnen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Gallaminsäure* mit *p-Nitroso-m-kresol* und von *Gallussäure* mit *Chinonchlorimid*, sowie für die Darst. der Leukoverbb. durch Reduktion der Farbstoffe.

Kl. 22d. **Nr. 241909** vom 19/3. 1911. [16/12. 1911].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* Es hat sich gezeigt, daß die *Indophenole*, die aus *Perimidin* oder dessen Derivaten durch Kondensation mit *Chinonchlorimid* oder durch Zusammenoxydieren mit Aminophenol usw. erhalten werden, durch Einw. von Alkalipolysulfiden in Schwefelfarbstoffe übergehen, die sich durch eine schöne grüne Nuance u. durch große Echtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des Indophenols aus *2,6-Dichlor-p-aminophenol* und *Perimidin*.

Kl. 22e. **Nr. 241825** vom 18/11. 1908. [14/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237199 vom 9/10. 1908; C. **1911**. II. 499.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* Es werden an Stelle der im Benzolkern halogenisierten α-Isatinderivate andere substituierte α-Isatinderivate, welche einen Substituenten in ortho-Stellung zur Iminogruppe enthalten, mit α-Naphthol, α-Anthrol oder ihren in ortho-Stellung nicht substituierten Abkömmlingen kondensiert. — Der Farbstoff aus *7-Methylisatin* und *α-Anthrol* bildet ein blaues, bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver, in Bzl. mit blauer und in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe l. Mit Hydrosulfit u. Natronlauge entsteht eine hellgelbe Küpe, aus welcher Baumwolle in echten blauen Tönen angefärbt wird.

Kl. 22e. **Nr. 241826** vom 10/7. 1909. [14/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237199 vom 9/10. 1908; früheres Zus.-Pat. 241825; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* Man gelangt zu stumpfblauen bis grauen, in tiefen Färbungen schwarzen Farbstoffen, wenn man an Stelle der im Hauptpatent erwähnten Isatinderivate die entsprechenden Derivate der im Naphthalinkern halogenierten α- und β-Naphthisatine mit α-Naphthol, α-Anthrol und ihren in o-Stellung nicht substituierten Derivaten kondensiert. — Der Farbstoff aus *Anthrol* u. *Brom-β-naphthisatin* (durch Bromieren von β-Naphthisatin in Eg. erhältlich) wird durch Erhitzen mit 50 Tln. Phosphorpentachlorid in 500 Tln. Chlorbenzol in das Chlorid übergeführt. Die Reaktionsmasse wird darauf unter Rühren in eine warme Lsg. von 50 Tln. α-Anthrol in 600 Tln. Chlorbenzol eingegossen und noch einige Zeit gerührt. Nach dem Absaugen und Auswaschen ist ein Farbstoff als blaues Krystallpulver erhältlich, das in alkal. Hydrosulfitlsg. zu einer gelben Leukoverb. reduziert wird, die die pflanzliche und tierische Faser in ausgiebigen, grünstichig grauen, echten Tönen anfärbt.

Kl. 22e. **Nr. 241827** vom 28/12. 1909. [14/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237199 vom 9/10. 1908; frühere Zusatpatente 241825 und 241826; s. vorst. Reff.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* An Stelle der gemäß Patent 241826 benutzten reaktionsfähigen α-Derivate der halogenisierten α- und β-Naphthisatine werden hier die entsprechenden α-Derivate der nicht halogenisierten β-Naphthisatine verwendet. — Der Farbstoff aus *β-Naphthisatin* und *α-Anthrol* bildet dunkle, metallisch

glänzende Nädelchen; mit Alkali und Hydrosulfit gibt er eine orangegelbe Küpe, aus welcher die Textilfaser in ausgiebigen echten grauen bis grauschwarzen Tönen angefärbt wird.

Kl. 22e. Nr. 241839 vom 5/12. 1906. [29/11. 1911].
(Zus.-Pat. zu Nr. 198864 vom 18/1. 1906; C. **1908**. II. 215.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines roten Farbstoffs.* Kondensiert man die *2,4-Dichlorphenylthioglykolsäure* mit starker Schwefelsäure und unterbricht die Rk., bevor die grüne Färbung der Reaktionsmasse beginnt einer blauen Platz zu machen, so erhält man in guter Ausbeute einen wasserunl. Farbstoff, der in der Küpe auf Baumwolle rotviolette, auf Wolle granatfarbene Töne von hervorragender Echtheit erzeugt. Bei dem Verf. zur Farbstoffdarst. kann man, entsprechend der Patentschrift 199492 (C. **1908**. II. 463), gegebenenfalls auch noch solche Mittel benutzen, welche die Kondensation, bezw. Oxydation fördern. — Die *2,4-Dichlorphenylthioglykolsäure* wird aus diazotiertem 2,4-Dichloranilin über den Xanthogensäureester dargestellt; sie krystallisiert aus h. W. in weißen Nadeln, in k. W. wl., in A. ll.

Kl. 22e. Nr. 241910 vom 20/3. 1907. [2/12. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen.* Beim Behandeln von *Arylthioglykolsäuren* — vornehmlich aber ihren Substitutionsprodd., soweit sie noch eine freie Ortho- oder Peristellung aufweisen und soweit sie im Arylrest keine alkali- oder säurebindenden Gruppen, wie OH-, SH-, NH_2-Gruppen usw., enthalten — mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte oder unter schwachem Erwärmen bilden sich Küpenfarbstoffe — und zwar zum Teil in sehr guter Ausbeute. Hierbei hat sich gezeigt, daß diejenigen substituierten Phenylthioglykolsäuren, welche schwer sulfurierbar sind, bezw. Arylreste enthalten, welche eine im Vergleich zum Phenylrest erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen sulfurierende Agenzien aufweisen (so z. B. die vom p-Chlor-o-toluidin, p-Bromanilin, Dichloranilin, *ψ*-Cumidin sich ableitenden Thioglykolsäuren), die besten Ausbeuten liefern, während z. B. die Phenylthioglykolsäure selbst nur sehr geringe Ausbeute ergibt. Je nach Stellung und Art der Substituenten werden hierbei Küpenfarbstoffe von verschiedener Nuance erhalten: Metasubstituenten verschieben die Nuance mehr nach Rot, Parasubstituenten mehr nach Blau, Methyl im allgemeinen stärker als Halogen. — Die Patentschrift enthält eine Tabelle der dargestellten Farbstoffe. Die verwendeten Thioglykolsäuren werden nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Aminen gewonnen; sie weisen keine besonders charakteristischen Eigenschaften auf. Die aus p-Chlor-o-toluidin (NH_2 = 1) dargestellte *ψ-Cumylthioglykolsäure* krystallisiert aus h. W. oder verd. Sprit in weißen Nadeln, in k. W. unl., in h. W. l.

Kl. 23b. Nr. 241528 vom 24/6. 1910. [4/12. 1911].

Ludwig Landsberg und **Kurt Wolter**, Nürnberg, *Verfahren zur Gewinnung von bei gewöhnlicher Temperatur festen Kohlenwasserstoffen insbesondere Paraffin, und hochwertigen schweren Ölen.* Es werden schwere, asphaltfreie Mineralöle, Mineralölrückstände oder -destillate oder Erdwachse mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureäthylester oder damit homologer Ester, z. B. Essigsäurepropylester, gemischt, das Gemisch abgekühlt und das sich dabei ausscheidende Paraffin abfiltriert.

Kl. 28a. Nr. 241616 vom 21/4. 1909. [7/12. 1911].

Oswald Silberrad, Buckhurst Hill, England, *Verfahren zur Zurichtung von Leder durch Einverleibung von Kautschuk in seine Poren nach voraufgegangener*

Behandlung mit einem Fettlösungsmittel. Die Imprägnierung mit Kautschuk wird unmittelbar an die bis zur völligen Entfernung des Fettes getriebene Behandlung angeschlossen, wobei zur Entfernung des Fettes und zur Herst. der Kautschuklsg. ein Lösungmittel benutzt wird, das die Eigenschaft hat, gleichzeitig ein Lösungsmittel für Fett und für Kautschuk zu sein.

Kl. 29b. Nr. 241683 vom 16/5. 1909. [8/12. 1911].

Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Cellulosegebilden wie Kunstseide u. dgl. aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen mit Hilfe von Erdalkalichloridbädern.* Als Fällbad werden gesättigte oder nahezu gesättigte Lösungen verwendet.

Kl. 29b. Nr. 241921 vom 7/7. 1909. [16/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228872 vom 20/2. 1908; frühere Zus.-Patt. 230141 u. 237716; C. 1911. II. 922.)

Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden o. dgl.* Es werden die organischen Stoffe entweder der *Cellulose* oder der Kupferoxydammoniakmischung vor deren Verarbeitung miteinander einverleibt.

Kl. 30h. Nr. 241564 vom 15/11. 1910. [5/12. 1911].

Deutsche Chemische Werke „Victoria", G. m. b. H., und **Paul Salzmann**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Lecithinlösungen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Mono-, Di- oder Trichlorhydrin, event. in Verb. mit Ölen oder Fetten als Lösungsmittel. Die Lsgg. sind haltbar. Mit ihrer Hilfe wird es möglich, lecithinreiche Lsgg. mittels Öle, die sonst nicht mehr als 5% Lecithin aufzunehmen vermögen, herzustellen.

Kl. 30h. Nr. 241565 vom 27/8. 1908. [5/12. 1911].

Hugo Joske, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines festen Fettes aus teilweise verseiftem Wollfett und Mineralöl.* Es wird *Lanolin* längere Zeit auf 55 bis 60° erhitzt, mit 25—30 Gew.-% Pottaschelsg. unter weiterem Erwärmen gemischt u. dieser Mischung bis zu 10% Petroleum von Zimmertemp. unter starkem Umrühren zugesetzt. Die Masse hat eine cremeartige Beschaffenheit und wird von der Haut beim Einreiben, ohne zu perlen, vollständig resorbiert.

Kl. 38h. Nr. 241863 vom 24/8. 1907. [16/12. 1911].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 26/7. 1906 ist anerkannt.)

Karl Heinrich Wolman, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zum Konservieren von Holz unter Verwendung der Lösungen von Schwermetallsalzen starker Säuren und von Salzen schwächerer Säuren.* Zur Bindung der durch Hydrolyse sich abspaltenden Säure wird Fluornatrium angewendet.

Kl. 39b. Nr. 241887 vom 16/1. 1910. [11/12. 1911].

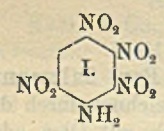
Klaas Peter Boerma, Wandsbeck b. Hamburg, *Verfahren zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Casein.* Es wird pulverförmiges *Casein* mit einem Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von 20—42% in der Wärme unmittelbar in eine plastische M. übergeführt, welche nach dem Pressen sofort trockne, harte Körper oder Formstücke gibt. Dies wird dadurch erreicht, daß auf die wenig feuchte Caseinmasse in einer geschlossenen, heizbaren Knetmaschine ein hoher Druck in der Wärme ausgeübt wird. Der Caseinmasse können Füllmittel, Farben und Chemikalien zugesetzt werden; diese werden vollständig gleichmäßig mit dem Casein und W. verknetet.

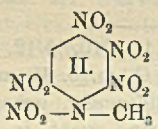
Kl. 42i. Nr. 241686 vom 30/6. 1909. [8/12. 1911].

Erste Süddeutsche Manometerbau-Anstalt und Federtriebwerkfabrik J. C. Eckardt, Cannstadt, *Einrichtung zur selbsttätigen Ausführung von Gasanalysen nach der Absorptionsmethode, bei der das Abfangen der einzelnen Gasmengen durch einen nach Art einer Tauchglocke auf und ab beweglichen Meßbehälter erfolgt.* Es wird die Umsteuerung der Gaswege durch eine vom Meßbehälter unabhängig heb- und senkbare Fl. mittels von letzterer abwechselnd geschlossener und freigegebener Durchlaßteile (Stutzen) bewirkt, die einerseits mit den zugehörigen Tauchglocken, andererseits mit dem Absorptionsbehälter in dauernder Verb. stehen, so daß zur Umsteuerung der Gasführung nur je eine einzige Öffnung freigegeben oder verschlossen zu werden braucht. Dadurch wird die Vorrichtung sehr einfach in der Anordnung und betriebssicher, indem sie von dem an der Gasquelle jeweilig herrschenden Über- oder Unterdruck unabhängig gemacht werden kann.

Kl. 78c. Nr. 241697 vom 8/7. 1910. [8/12. 1911].

Bernhard Jacques Flürscheim, Fleet, Engl., *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen.* Zur Herst. von Sprengstoffen ist das *Tetranitroanilin* (I.), welches durch Behandeln von m-Nitranilin mit Schwefelsäure und einem Nitrierungsmittel, wie Natriumnitrat, in der Hitze erhalten wird, sehr geeignet. Für Sprengstoffzwecke eignen sich auch diejenigen Substanzen, welche sich vom Tetranitroanilin dadurch herleiten, daß ein oder beide Wasserstoffatome der Aminogruppe ersetzt sind, z. B. *Acetyltetranitroanilin*, welches aus Tetranitroanilin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erhältlich ist und bei etwa 170° unter Zers. schm. oder das bereits bekannte, aber bisher nicht in der Sprengstoffindustrie verwandte *N-Methylnitrotetranitroanilin* (II.) vom F. 145°.





Kl. 85a. Nr. 241571 vom 22/8. 1908. [5/12. 1911].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 14/1. 1908 ist anerkannt.)

Alfred Pappel, Kairo, Egypten, *Verfahren zum Entmanganen von Wasser.* Das *Wasser* wird durch im Bergwerksbetriebe gewonnenen natürlichen stückigen *Braunstein* geleitet. Um freie Kohlensäure vorher zu entfernen, kann man eine gewisse Menge Kalkwasser hinzufügen, welche der Bindung der freien Kohlensäure gerade entsprechen muß und nicht die im W. gelöst enthaltenen Bicarbonate beeinflußt. Man kann auch das W. über Stücke von Kreide, die in einem geeigneten App. untergebracht sind, hindurchgehen lassen.

Kl. 85b. Nr. 241777 vom 27/3. 1909. [12/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237603 vom 19/1. 1909; C. 1911. II. 815.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Enthärtung von Wasser.* Es hat sich herausgestellt, daß die durch die alkal. Erden erzielten Effekte auch bei fortlaufendem Zusatz der Hydroxyde und Carbonate der Alkalien bei der Filtration des Wassers erreicht werden. Auch hier sind nicht zu große Unregelmäßigkeiten bei der Zuführung bedeutungslos, da die Zeolithe die genaue Dosierung übernehmen, indem sie die Alkalität absorbieren und an die Bicarbonate des Wassers wieder abgeben. Diese Art der Enthärtung erzielt gegenüber der mit den Hydroxyden der Erdalkalien den Vorteil, daß nur die Hälfte des dort ausgefällten Kalkes als Schlamm abgeschieden wird, u. gegenüber dem Zeolithverf., daß eine Regeneration mit Kochsalz überhaupt nicht oder äußerst selten erforderlich ist.

Schluß der Redaktion: den 1. Januar 1912.