

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 4.

24. Januar.

Apparate.

Alfred Stock, *Ein Projektionsapparat für die Chemievorlesung*. Die Unterbringung eines Projektionsapparates, der in der Vorlesung möglichst vielseitige Verwendung finden soll, bietet häufig nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Diese hat der Vf. durch eine eigene Konstruktion überwunden. Der App. findet zwischen den Sitzreihen und dem Vorlesungstisch Aufstellung, und zwar so tief, daß die Aussicht auf den Tisch nicht gestört wird. Projiziert wird auf einen hinter dem Tisch in der Ecke des Hörsaales stehenden, allseitig drehbaren Schirm. Die Einzelheiten des App. werden durch eine Reihe von Abbildungen erläutert. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 995—1002. 1/12. [7/11.] 1911. Breslau. Anorgan.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)
SACKUR.

R. Müller-Uri, *Neue Vorlesungsapparate*. Vf. beschreibt unter anderem ein *Demonstrationsvolumeter* nach WOLFENSON, welches durch weithin sichtbare Ableseung eines Meniskusstandes die Ermittlung der D. fester Körper einem ganzen Auditorium vorführt, weiterhin Hochvakuumröhren zum Selbstvakuierten während der Vorlesung, sowie ein Radiometer nach gleichem Prinzip. (Physikal. Ztschr. 12. 1004—5. 15/11. [September] 1911. Braunschweig-Karlsruhe. Naturforscherversammlung.)
BYK.

Philip Blackman, *Ein neuer Trichter*. II. An dem kürzlich (Chem. News 104. 30; C. 1911. II. 653) beschriebenen *Trichter* sollen die einzelnen Teile in Ab- und Rundungen ineinander übergehen, womit eine größere Haltbarkeit gegen Stoß oder plötzliche Temperaturdifferenzen gewonnen wird. Die mit dem Trichter zu erzielende Beschleunigung der Filtration wird an einigen Beispielen gezeigt. Zu beziehen durch TOWNSON and MERCER, 34, Camomile Street, London, E. C. (Chem. News 104. 211. 3/11. 1911. London, 33a, Princess May Road.)
FRANZ.

Philip Blackman, *Ein Trichterhalter*. II. Der kürzlich (Chem. News 104. 31; C. 1911. II. 653) beschriebene *Trichterhalter* wird aus Aluminium und nicht aus Glas hergestellt. Zu beziehen durch TOWNSON and MERCER, London. (Chem. News 104. 211. 3/11. 1911.)
FRANZ.

H. Borck, *Eine verbesserte Gaswaschflasche*. Bei der im Original abgebildeten neuen Form der vom Vf. konstruierten *Gaswaschflasche* (vgl. Chem.-Ztg. 34. 39; C. 1910. I. 593) sind die Löcher des inneren Zylinders durch ca. 2 cm tiefe, schmale Schlitz ersetzt, so daß das Gas immer durch eine Anzahl möglichst kleiner Öffnungen hindurchgeht, die sich, je nach Menge des durchgehenden Gases, selbsttätig vergrößern. Hergestellt durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. 35. 1232. 4/11. 1911.)
HÖHN.

J. Livingston R. Morgan, *Ein einfaches Bad für konstante Temperatur zum Gebrauch sowohl oberhalb, als auch unterhalb Zimmertemperatur.* (Ztschr. f. physik. Chem. 78. 123—28. 24/10. 1911. — C. 1911. I. 1474.)

LEIMBACH.

C. K. Francis, *Eine neue Form eines Extraktionsapparates.* Der Vf. beschreibt einen hauptsächlich für die Extraktion von Alkaloiden und Fetten geeigneten App., dessen Einrichtung aus Fig. 6 ersichtlich ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 673—74. September. [15/7.] 1911. Chem. Department of the Oklahoma Agricultural Experiment-Station.)

STEINHORST.

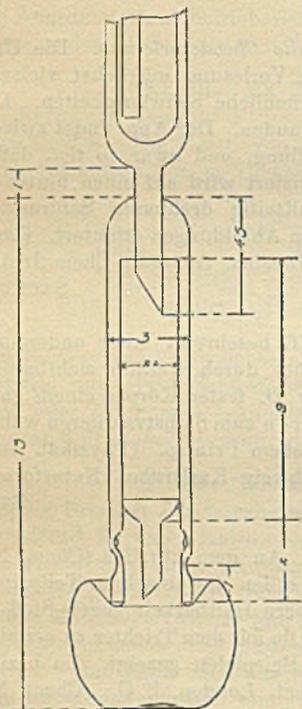


Fig. 6.

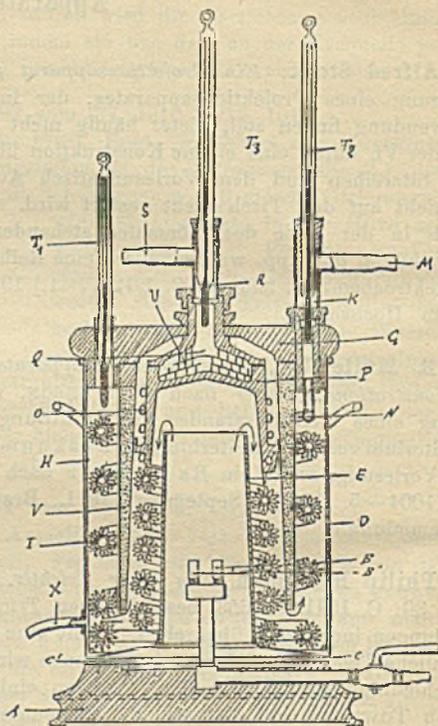


Fig. 7.

Clément Berger, *Calorimeter zur Bestimmung des Heizvermögens von brennbaren Gasen.* Die Konstruktion des von C. V. Boys konstruierten und von J. GRIFFIN & SONS, London in den Handel gebrachten App. erhellt aus Fig. 7. Auf der Platte (A) sind zwei Brenner (BB') angebracht. Weiter sind auf der Platte montiert auf 3 Füßen (C C') ein Zylinder (D) und ein Schornstein (E) aus Kupfer, der zentral in D angebracht ist und damit verbunden ist. D ist oben durch den Deckel (G) geschlossen, an welchem ein zweiter Zylinder (H) aus Messing sitzt, der so in D paßt, daß zwischen beiden ein kleiner Luftraum ist, der als Wärmeschutz dient. Der Deckel hat 6 Bohrungen, in einer ist mittels Stopfen ein Thermometer (T₁) angebracht. Die 5 anderen dienen als Abzug für die Verbrennungsgase. Eine andere Öffnung enthält ein zweites Thermometer (T₂) in einer Kupferhülse (N), welche in den App. reicht und einen rechtwinkligen Ansatz (M)

trägt. *I* sind Kupferschnecken, die zur Verteilung der Wärme dienen. Der Schornstein (*E*) ist überdeckt durch die Glocke (*P*), um die Kupferröhre (*O*) gelegt sind, welche in der Kammer (*Q*) endigen, die ihrerseits durch die Öffnung (*R*) des Deckels mit der Außenluft in Verb. steht. *R* enthält das Thermometer (*T*₁) und ein rechtwinklig gebogenes Kupferrohr (*S*). *Q* enthält ein System von Messingplatten (*U*). Zu erwähnen ist noch der doppelwandige Zylinder (*V*), der mit Korkmehl gefüllt ist, und das Ausflußrohr (*X*) zur Entfernung des bei der Verbrennung entstehenden *W*.

Ausführung des Versuches. Man entzündet das Gas, dessen Menge durch einen Zähler gemessen werden kann, setzt den App. auf *A*, füllt bis *X* k. *W*. ein und kühlt durch k. *W*., das durch *M* eintritt und die Kupferröhre durchströmt u. bei *S* abfließt. Der Wasserzuluß ist so zu regeln, daß in 4–5 Min. 2–3 l *W*. durchfließen. Die Stärke des Gasstromes soll nicht mehr wie 140 l in der Stunde betragen. Nach 30 Min. ist Temperaturkonstanz erreicht. Messen des durch Verbrennung von 10 l Gas gebildeten *W*. Feststellen der Temp. an den 3 Thermometern. Die erzeugte Wärme von *n* l Gas (15° und 760 mm), ist äquivalent der Temp. des Gewichtes des *W*. (*p*), welches während der Verbrennung den App. durchflossen hat (*T*₃ – *T*₂). Die Ausrechnung ist an einem Beispiel erläutert, betreffs dessen auf das Original verwiesen wird. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 325–28. 3/11. 1911.)

GRIMME.

B. Shurawlew, Apparat zum Extrahieren bei hohen Temperaturen. Um Stoffe zu extrahieren, die nur im sd. Lösungsmittel l. sind, beim Abkühlen aber auskrystallisieren, benutzt Vf. den SOXHLETSchen Extraktionsapp. mit einem Wärmeschutzmittel. Der Extraktionsapp. *A* (vgl. Figur 8) ist von einer Glasglocke *B* umgeben. Durch ein ringförmig gebogenes Rohr *C–D*, das Ausströmungsöffnungen hat, wird Wasserdampf geleitet, der in die Glasglocke strömt und den Extraktionsapp. heiß hält. Für höhere Temp. als 100° wird der Dampf vorher überhitzt, für niedrigere Temp. wird ein Teil des Dampfes durch den Dreiweghahn *E* vorher hinausgelassen. Das Kondenswasser tropft auf die Platte *J* u. fließt von dort seitwärts ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1189–90. 8/10. 1911.)

FRÖHLICH.

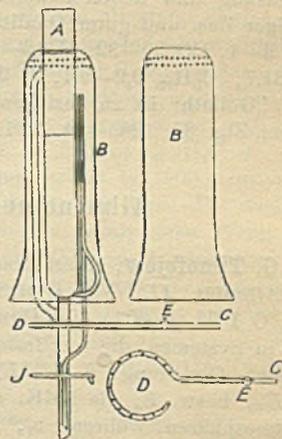


Fig. 8.

Karl Reichert, Das Fluoreszenzmikroskop. Man kann durch Fluoreszenz und Phosphoreszenz ein Selbstleuchten eines mkr. Präparates erzielen. Das *Fluoreszenzmikroskop* besteht aus einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle, einer Beleuchtungslinse aus Quarz, einem Filter nach H. LEHMANN, das nur ultraviolettes Licht bis zur Wellenlänge 300 $\mu\mu$ durchläßt, und einem Mikroskop mit Objektiv und Okular aus Glas. Um zu verhindern, daß die Glaslinsen fluorescieren und das Präparat mit einem blauen Schleier bedecken, wurde Dunkelfeldbeleuchtung angewandt. Bei genauer Zentrierung des Beleuchtungsapp. und der Lichtquelle erscheint das Präparat in seinem spezifischen Fluoreszenzlicht leuchtend, hell auf schwarzgrauem Grunde. (Physikal. Ztschr. 12. 1010–11. 15/11. [September] 1911. Wien-Karlsruhe. Naturforscherversammlung.)

BYK.

Ludwik Dobrzyński, *Apparatur für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Zur Beschleunigung der Dest. und Vermeidung von NH_3 -Verlusten wird empfohlen, zur Dest. gußeiserne Kolben mit geschliffenem Hals zu verwenden. (Vgl. KRIEGER, Chem.-Ztg. 35. 1063; C. 1911. II. 1506.) (Chem.-Ztg. 35. 1267. 14/11. [26/10.] 1911. Zawiercie.) RÜHLE.

G. Magini, *Über den Nährwert der Büffel- und Kuhmilch*. (Untersuchungen mit dem Pioskop und dem Citogalaktometer.) II. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20; C. 1911. II. 1054.) Für zootechnische Zwecke empfiehlt Vf. die in der ärztlichen Praxis zur Untersuchung von Frauenmilch bereits erprobten App., den *Milchprüferpioskop*, HERENS Patent, Hannover, sowie das Citogalaktometer von GUIDA-Neapel. Wenn diese Instrumente auch natürlich nicht die direkte chemische Analyse ersetzen können, so leisten sie doch gute Dienste, um schnell und billig mit für die Praxis genügender Genauigkeit den Nährwert von Milchproben bestimmen zu können. Dabei ergab sich auch die Überlegenheit der Büffelmilch gegenüber Kuhmilch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 439—43. 15/10. 1911.) ROTH-Cöthen.

F. Bauriedel, *Der Gaserzeuger System Küppers*. Der App. (DRP. 210889), der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, gestattet durch geeignete mechanische Führung des Betriebes eine gleichmäßige Vergasung und neben anderen Vorteilen die Gewinnung eines Gases von gleichmäßiger Zus. und guter Qualität. In einem Falle betrug die Zus. des Gases in %: CO_2 3—4, CO 30—32, H 12—13, in einem anderen Falle: CO_2 1,0—1,4, CO 30,0 bis 31,7, C_7H_{22} 0,2—0,4, O 0,2, H 9,4—11,4, CH_4 1,4—1,7, N 54,4—56,6. Der App. „Goliath“ ist zu beziehen von P. SCHMIDT & DESGRAZ, G. m. b. H., Hannover. (Chem.-Ztg. 35. 1283—84. 18/11. 1911.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Timofejew, *Piezochemische Studien. VIII. Der Einfluß des Druckes auf die Affinität. II*. (Vgl. COHEN, INOUE und EUWEN, Ztschr. f. physik. Ch. 75. 257; C. 1911. I. 607.) Von COHEN u. seinen Mitarbeitern ist nachgewiesen worden, daß in Systemen, die nur feste und fl. Phasen enthalten, die thermodynamisch abgeleitete Gleichung: $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$ den Tatbestand beschreibt. Hierin ist E_π , bezw. E_0 die EMK. der betreffenden Kette. Bei den Drucken π , bezw. 0 Atmosphären, während v_1 , bezw. v_2 das Volumen eines Grammäquivalents des reagierenden Systemes vor, bezw. nach dem Durchgang von 96540 Coulombs darstellt. Vf. hat die Gleichung noch in folgenden Ketten bestätigt gefunden:

- I. Bleiamalgam 30 Gew.-%-gesättigte PbCl_2 -Lsg.— HgCl — Hg ,
- II. Bleiamalgam 30 Gew.-%-gesättigte PbCl_2 -Lsg.— Pb ,
- III. Bleiamalgam 1 Gew.-%-gesättigte PbCl_2 -Lsg.— HgCl — Hg ,
- IV. Bleiamalgam 30 Gew.-%-gesättigte PbCl_2 -Lsg.—Bleiamalgam 1 Gew.-%.

(Ztschr. f. physik. Ch. 78. 299—320. 5/12. [Juni] 1911. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

E. Briner und A. Wroczyński, *Chemische Umsetzungen in komprimierten gasförmigen Systemen*. (Vgl. Journ. de Chim. physique 9. 105; C. 1911. I. 808.) Während man bei den chemischen Rkk. bisher hauptsächlich den Einfluß der Temp. untersucht hat, hat man sich mit dem anderen wichtigen Faktor, dem Drucke, nur wenig beschäftigt. Der Einfluß des Druckes auf im Gleichgewichte be-

findliche Systeme gibt sich derart zu erkennen, daß es sich nach der Seite verschiebt, welche einer Volumverminderung entspricht. Die Wrkg. des Druckes auf nicht im Gleichgewichte befindliche Systeme läßt sich nicht so leicht voraussehen, da er thermodynamisch nicht faßbar ist. Das Massenwirkungsgesetz läßt hier eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der durch den erhöhten Druck verursachten Konzentrationsvermehrung erwarten. Diese Konzentrationsänderungen werden bei gasförmigem System am stärksten sein, so daß man in solchen Fällen die Druckwrkkg. am besten beobachten kann. Die Untersuchungsmethode bestand darin, daß das in fl. Luft etc. kondensierte System in eine dickwandige Glasröhre eingeschmolzen und dann auf gewöhnliche Temp. erwärmt wurde, oder daß das gasförmige System in einer Glasröhre durch Einpumpen einer geeigneten Fl. komprimiert wurde, wobei der erreichte Druck sich an dem Manometer der Pumpe ablesen ließ.

Die Verss. ergaben, daß *Stickstoffmonoxyd* bei gewöhnlicher Temp. unter der Einw. eines Druckes von wenigstens 250 Atm. in erkennbarer Weise zerfällt und N_2O_3 bildet. Im Gegensatz dazu ist *Stickoxydul* unter Drucken bis 600 Atm. und bei Temp. bis zu 420° beständig. *Kohlenmonoxyd*, das sonst in Abwesenheit von Katalysatoren bei 320° noch als stabil betrachtet werden kann, wird bei einer Druckerhöhung auf 400 Atm. bei dieser Temp. allmählich unter Volumabnahme zers. und liefert CO_2 . Während *Cyngas* durch Temperaturerhöhung in Paracyan verwandelt wird, bewirkt eine Druckerhöhung auf 300 Atm. bei 220° daneben noch einen Zerfall in die Elemente. *Acetylen* polymerisiert sich unter denselben Bedingungen unter Volumverminderung, während sich *Methan* als stabil erwies. Ein Gemisch von NO und HCl schied in fl. Luft einen weinroten Stoff ab, wahrscheinlich ein Additionsprod. $NO \cdot HCl$, der aber bei gewöhnlicher Temp. wieder völlig gasförmig war. Aus diesem komprimierten Gasgemisch schieden sich allmählich zwei fl. Schichten ab. Die rote Fl. ist $NOCl$, die gelbe aber H_2O , das mit $NOCl$ reagiert hat. Die Umsetzung ist: $3NO + 2HCl = 2NOCl + H_2O + \frac{1}{2}N_2$. Stickstoff und Wasserstoff reagierten bei Zimmertemp. selbst bei 900 Atm. nicht miteinander, ebensowenig wie CO und HCl bei 320° und 500 Atm. Bei dem H_2O_2 -Gemisch wurde der Einfluß des Druckes durch die katalytische Wrkg. der Wände des Gefäßes verdeckt. Die B. von SO_3 aus SO_2 und O wird stark beschleunigt. NO u. SO_2 bilden einen farblosen Körper, der durch W. unter Entw. nitroser Gase zers. wird. Durch CH_3Cl wird die Zers. von NO nicht merklich beeinflusst. Die Mischungen $SO_2 \cdot HCl$ u. $SO_2 \cdot CH_3Cl$ werden trübe, $C_2H_5Cl \cdot CS_2$ liefert einen schwarzen Nd., $CS_2 \cdot CH_3COOC_2H_5$ färbt sich gelb, $(C_2H_5)_2O \cdot C_2H_5Cl$ bildet eine weiße Trübung.

Die Vf. schließen mit dem Hinweise, daß man bei Unterss. unter hohen Drucken, bei Best. der kritischen Konstanten derartiger Systeme die Möglichkeit chemischer Rkk. im Auge behalten muß. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 389—414. 15/11. [Juli] 1911. Lab. für techn. u. theoret. Chemie. Univ. Gené.)

MAYER.

J. P. Waite, *P-T-Durchschnitte*. (Vgl. auch Diss., Amsterdam 1909.) Vf. erörtert im Anschluß an die von BAKHUIS ROOZEBOOM (Heterogene Gleichgewichte II) für den einfachsten Fall gegebene Raumfigur an graphischen Darst. theoretisch die Raumfigur binärer Systeme und ihre P-T-Durchschnitte, sowohl für den Fall, daß nur die beiden Komponenten, als auch für den Fall, daß außer den beiden Komponenten noch eine Verb. derselben als feste Phase auftreten kann, wobei vorausgesetzt wird, daß weder Mischung im festen, noch Entmischung im fl. Zustand auftritt, und die Flüchtigkeit der flüssigen Mischungen mit dem Gehalt an der einen Komponente kontinuierlich abnimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 71—85. 24/10. [3/8.] 1911. Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUPF.

G. Tammann, *Zur Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Ergebnisse seiner Erörterungen über die *Gleichgewichte in Einstoffsystemen* und den *Polymorphismus*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 236 u. 325; C. 1911. II. 1091 u. 1092. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3618—28. 29/12. [21/11.] 1911. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.)

GROSCHUFF.

Gervaise Le Bas, *Der Einfluß der Konstitution auf die Molekularvolumina organischer Verbindungen beim Siedepunkt*. Das Gesetz, daß das Molekularvolumen eine rein additive Größe (Chem. News 99. 206; C. 1909. I. 1790) ist, gilt streng genommen nur für jede einzelne Verb., da jede Veränderung notwendig jedes Atomvolumen ändern muß. Es hat sich nun ergeben, daß für den ganzen fl. und wahrscheinlich auch für den festen Zustand das *Gesetz der konstanten Atomvolumenverhältnisse* gilt, nach welchem in Verbb. homogener (also rein aliphatische oder aromatische Verbb.), aber auch gemischter Struktur die Verhältnisse der Atomvolumina unter allen physikalischen Bedingungen immer dieselben sind und wenigstens angenähert durch den Vergleich der Volumina ähnlich konstituierter Verbb. unter vergleichbaren Bedingungen, z. B. beim Kp., ermittelt werden können. Wenn aber irgend welche Veränderungen einer Substanz eintreten, so haben die hiermit tatsächlich verbundenen Änderungen der Atomvolumina keinen Einfluß auf die relativen Atomvolumina. Aus diesem Gesetz folgen Anschauungen über den *Aufbau der festen und fl. Stoffe*, die den von RICHARDS entwickelten sehr nahe stehen. Die auf das Kovolumen sich stützenden *Flüssigkeitstheorien* und einige andere werden kritisiert; es wird auch gezeigt, daß gleiche Temp. keine geeignete Vergleichsbasis für Volumina sind.

Die Änderung des *Atomvolumens des Wasserstoffs* in einer homologen Reihe wird am Beispiel der n. Monocarbonsäureester (GARTENMEISTER) vom Ameisensäuremethylester bis zum Octylsäureoctylester verfolgt. Die Größe des Quotienten: Molvolumen/Wertigkeitszahl ist bei den Anfangsgliedern der Reihe sehr groß, nimmt schnell zu einem Minimum ab, bleibt für wenige Glieder fast konstant, hier ist das additive Gesetz fast genau realisiert, und wächst dann linear weiter. Im letzteren Gebiet wächst das Molvolumen des H um 0,034 für jedes neu eintretende CH₂, dessen Molvolumen selbst um 0,204 zunimmt. Hieraus ergibt sich für das *Molvolumen* einer Verb. die Gleichung:

$$M.V. = WS + W(W - 40)K = W\{S + (W - 40)K\},$$

in welcher *S* das Molvolumen des H (= M.V./*W*) an der Stelle der Gültigkeit des additiven Gesetzes (3,66—3,68), *K* = 0,034:6 = 0,0055 und 40 die Zahl der Valenzen (*W*) in derjenigen Verb. ist, von welcher ab M.V./*W* linear zunimmt. Nach dieser Gleichung kann man Molvolumina berechnen; die durch Verzweigungen der Kohlenstoffkette oder durch Unsymmetrien bei den Estern, Äthern und Anhydriden hervorgerufenen Störungen, die stets eine Verminderung des Molvolumens herbeiführen, sind aus der Literatur bekannt und können als Wrkgg. von Restvalenzen erklärt werden.

Stehen zwei oder mehr Substituenten an demselben C eines Paraffins, so sind die Molvolumina normal; eine Verteilung derselben ruft aber eine Kontraktion hervor, die für α,β -Verbb. 2—3 Einheiten, für α,γ -Verbb. noch mehr beträgt und für Cl, Br, J, OH unabhängig von der Natur der Substituenten ist. Da diese Verbb. in dieser Beziehung zwischen den Verbb. mit gerader Kette und den cyclischen Verbb. stehen, so wird man annehmen müssen, daß durch die Restaffinitäten der Substituenten eine Krümmung der C-Kette bewirkt wird. Eine Bestätigung hierfür kann darin gesehen werden, daß diese Hypothese zu der richtigen Forderung führt, daß syn-Verbb. kleinere Volumina haben als trans-Verbb.

Eine über den Einfluß des Ringes erheblich hinausgehende Kontraktion tritt bei der Einführung eines Substituenten mit Restaffinität in eine aromatische Verb. ein, wobei sich auch wieder eine Wrkg. der Entfernung zeigt, indem die Verminderung bei der Benzoesäure viel größer ist als bei der Phenylpropionsäure oder Zimtsäure. Bei zwei Seitenketten sollte, da eine Verkrümmung des Ringes als ausgeschlossen anzusehen ist, die o-Verb. das kleinste, die p-Verb. das größte Volumen haben; dies wird durch die Erfahrung bestätigt, und zwar findet man im besonderen, daß das Volumen der p-Verb. rein additiv aus dem Volumen des Kerns und dem der Seitenketten berechnet werden kann.

Der konstitutive Einfluß der Ringbildung äußert sich in einer sehr erheblichen Kontraktion, die mit der Zahl der Glieder im Ringe regelmäßig wächst. Es ist nun für die Anwendung des *Molekularvolumens* zu *Konstitutionsbestimmungen* sehr wichtig, daß auch in kondensierten Systemen die Kontraktion allein durch die Zahl und Natur der einzelnen Ringe bestimmt ist, so daß man, namentlich bei KW-stoffen, aus der empirischen Formel und der Abweichung des Molvolumens von der Summe der Atomvolumina ziemlich sichere Schlüsse auf die Konstitution ziehen kann. Wegen der Beispiele muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. News 104. 151—53. 29/9. 166—67. 6/10. 187—89. 20/10. 199—201. 27/10. 1911.)

FRANZ.

Alexander Speranski, *Über den Dampfdruck und die integrale Lösungswärme der gesättigten Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 70. 519; C. 1910. I. 1326.) Vf. bestimmte im Tensimeter die Differenzen der *Dampfspannungen* des reinen Lösungsmittels und der *gesättigten Lösungen* von Acetanilid in Chlf., *m*-Dinitrobenzol in Bzl. und in Chlf., von Bariumchlorid, Kaliumnitrat, -chlorat, -dichromat, Natriumthiosulfat, -carbonat, Kupferchlorid, Oxalsäure, Bernsteinsäure in Wasser und berechnete danach die Dampfspannungen der betreffenden gesättigten Lsgg. bei Temp. zwischen 20 und 60°. Nur für Lsgg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurde eine Abnahme der Dampfspannung der gesättigten Lsg. beim Erhöhen der Temp. bemerkt. Das Verhältnis p/P , worin p die Dampfspannung der Lsg. und P die des Lösungsmittels bedeutet, nimmt für alle untersuchten Substanzen, mit Ausnahme von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit steigender Temp. ab. Diese Erscheinung steht im Einklang mit der Forderung der Thermodynamik, daß die Größe p/P sich mit der Temp. verringern muß, wenn bei der Lsg. Wärme absorbiert wird, dagegen vergrößern, wenn bei der Lsg. sich Wärme entwickelt. Die Abhängigkeit zwischen der Dampfspannung der gesättigten Lsg. und der Temp. läßt sowohl für Lsgg. in W., wie für Lsgg. in CHCl_3 , C_6H_6 und fl. NH_3 durch die BERTRANDSche Formel $p = k(T - \lambda)^n/T^n$ ausdrücken; für die wss. Lsgg. von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gilt die BERTRANDSche Formel $p = k \cdot 10^{-a/T}$. Wegen der Analogie zwischen Verdampfungs- u. Lösungserscheinungen könnte die BERTRANDSche Formel $C = G(T - b)^n/T^n$ für die Darst. der Abhängigkeit der Löslichkeit C von der Temp. geeignet sein; für viele Substanzen ist dies in der Tat der Fall. Die Formel $\lg p = a \lg C + b$, worin C die Konzentration der Lsg. in Gew.-% bedeutet, gilt für die Lsgg. von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KClO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Bernsteinsäure, Oxalsäure in W., von Acetanilid, *m*-Dinitrobenzol in CHCl_3 . Die Abhängigkeit der Größe $\ln(P/p)$ von der Temp. kann für viele Substanzen bei Temp. über 30—40° durch die Formel $\ln(P/p) = a + b/T$, worin a und b Konstanten sind, ausgedrückt werden. Der Vergleich dieser Formel mit der Formel $d \ln(P/p)/dT = l/(RT^2)$, worin l die integrale Lösungswärme, die bei der Sättigung eines Mols des Lösungsmittels absorbiert, bezw. entwickelt wird, bedeutet, führt zu dem Schluß, daß die integrale Lösungswärme beinahe konstant sein muß. Die von VAN'T HOFF bei den gesättigten Lsgg. von NaCl u. MgCl_2 angewendete Formel $\ln(p/P) = -l/(2T) + \text{konst.}$

kann auch für die Berechnung der Dampfspannungen gesättigter Lsgg. bei Temp. über 30–40° angewendet werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 86–109. 24/10. [16/8.] 1911. Kiew. Phys.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

A. Woitaschewsky, *Die Abhängigkeit der integralen Lösungswärme von der Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Formel von КИРШОФ $l = R T^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_0}{p}$, worin p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, p die der gesättigten Lsg. bedeuten, gestattet, aus den für verschiedene Temp. bestimmten Größen von p einen Schluß auf die Veränderung von l mit der Temp. zu machen. Die unmittelbare Anwendung der durch Verss. ermittelten Größen p ergibt jedoch keine befriedigenden Resultate. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung der Interpolationsformeln für die Beziehung zwischen Dampfdruck u. Temp. Alle Formeln, welche die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temp. bei reinen Fl. gut ausdrücken, sind in gewissen Temperaturgrenzen auch für die gesättigten Lsgg. verwendbar. Die Anwendbarkeit der Formeln von BERTRAND, BIOT u. DUPRÉ-HERTZ auf die gesättigten Lsgg. führt zu dem Schluß, daß die integrale Lösungswärme der absol. Größe noch mit steigender Temp. abnehmen muß, und daß die Folgerung von SPERANSKI (die integrale Lösungswärme ist konstant) weniger wahrscheinlich ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 110–22. 24/10. [15/8.] 1911. Kiew. Phys.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

F. G. Donnan und **J. T. Barker**, *Eine experimentelle Prüfung der Gibbsschen thermodynamischen Theorie der Oberflächenkonzentration in dem Falle einer Luft-Wasserfläche.* Die Konzentration einer Lsg. ist in der Trennungsfäche gegen eine andere Phase eine andere, als im Inneren der Lsg. Nach GIBBS ist der Unterschied Γ dieser Konzentration gegeben durch: $\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}$, wenn μ das chemische Potential des gelösten Stoffes und σ die Oberflächenspannung in der Trennungsfäche ist. Ist die Konzentration im Inneren einer verd. Lsg. gleich c , so wird: $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$. Eine experimentelle Prüfung dieser Gleichung durch W. C. M. LEWIS (Philos. Magazine [6] 15. 499; C. 1908. I. 1660) an Systemen aus zwei fl. Phasen ergab unbefriedigende Ergebnisse, die wohl auf die Neigung zur Kolloidbildung der damals verwendeten Stoffe zurückzuführen sind. Die Verf. untersuchten diesmal Systeme, die aus einer verd. wss. Lsg. und Luft bestehen. Die Oberflächenspannung σ dieser Lsgg. wurde aus der Anzahl und Größe der aus einer geeigneten Pipette austretenden Tropfen bestimmt. Die Abhängigkeit von σ von der Konzentration c wird bei einer verd. Nonylsäurelg., die sich als am besten geeignet erwies, durch eine S-Kurve wiedergegeben, wie auch schon FORCH (Ann. der Physik 68. 801) gefunden hatte. Die experimentelle Bestimmung von Γ wurde in einem besonderen App. ausgeführt. Eine bestimmte Anzahl von Luftblasen bekannter Größe passiert die Nonylsäurelg. und zerplatzt, nachdem sechs Abteilungen der Fl. durchwandert sind, in einer Endabteilung. Die Konzentrationen der verschiedenen Abteilungen werden bestimmt. Aus der Anzahl und Größe, bzw. aus der Oberfläche der Blasen und der Konzentrationsänderung der Abteilung, in welcher die Blasen zerplatzen, läßt sich dann entnehmen, wie groß der Konzentrationsunterschied Γ der Oberflächeneinheit war. Bei den Nonylsäurelgg. verschiedener Konzentrationen erwies sich Γ als von c abhängig u. stimmte mit den aus der Oberflächenspannung σ berechneten Werten befriedigend überein. Allerdings zeigten die beobachteten Γ -Werte ein Maximum, die berechneten aber nicht. Verss. mit Saponin ergaben, daß der beobachtete Γ -Wert doppelt so groß

war als der aus $\frac{d\sigma}{dc}$ berechnete. Für sehr verd. *Nonylsäure*lsgg. war $\Gamma = 1,10^{-7}$ g pro cem, für *Saponin* $4,10^{-7}$. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 557—73. 30/11. [31/7. 9/11.*] 1911. MUSPRATT Lab. für physik. u. Elektrochem. Univ. Liverpool.) MEYER.

Ch. Mauguin, *Über O. Lehmanns flüssige Krystalle.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1680; C. 1911. II. 334.) Homogene flüssige Krystalle behalten ihre regelmäßige, durch Interferenzstreifen erkennbare Struktur auch bei Strömungen der krystallinischen Fl. Das Verhalten bei Verdrehung der Glasplatten gegeneinander kann folgendermaßen zusammenfassend beschrieben werden: 1. Für jede homogene fl.-krystallinische Substanz gibt es zwei ausgezeichnete geradlinige Schwingungen, welche, die Schicht durchdringend, wohl geradlinig bleiben, aber ihre Richtung um den gleichen Winkel ändern, um welchen die die Schicht begrenzenden Häutchen gegeneinander verdreht sind; 2. diese Schwingungen, welche unter Drehung der Polarisationsenebene fortschreiten, haben in jedem Moment die Richtungen der größten und kleinsten Absorption. (Physikal. Ztschr. 12. 1011 bis 1015. 15/11. [September] 1911. Paris. Krystallogr. Lab. der Sorbonne. Karlsruhe. Naturforscherversammlung.) BYK.

O. Lehmann, *Krystallinische und amorphe Flüssigkeiten.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 35. 193; C. 1911. II. 929.) In hydrodynamischer Beziehung verhalten sich die krystallinischen Fl. derart, daß die einzelnen Teilchen sofort die Struktur des Ortes, an den sie gelangen, annehmen. Die Strömung ist daher ohne Einfluß auf das Interferenzbild der Krystalle. Ein frei schwebender fl. Krystall, sofern er halbisotrop ist, nimmt die Form eines Ellipsoids an; ist der fl. Krystall oktaedrisch oder kubisch, so entsteht ein Oktaeder, bezw. ein Würfel, dessen Ecken und Kanten um so mehr gerundet sind, je mehr der Oberflächenspannungsdruck auf die Struktur einzuwirken vermag, d. h. je leichtflüssiger der Stoff ist. (Physikal. Ztschr. 12. 1032—35. 15/11. [September] 1911. Karlsruhe. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.) BYK.

H. D. Arnold, *Durch gleitende Reibung und Trägheit bedingte Einschränkungen des Stokeschen Gesetzes für die Bewegung kugelförmiger Körper durch Flüssigkeiten.* Der Vf. konnte metallische Kugeln (besonders geeignet war ROSES Metall) von genügender Kleinheit und Einförmigkeit in bezug auf Dichte und Oberflächentextur herstellen, um damit das *Stokesche Gesetz* für nicht zu viscosen Öle zu verifizieren. Mittels einer derartigen Kugel läßt sich die Änderung der *Viscosität mit der Temp. oder mit dem Druck* leichter, schneller und wahrscheinlich auch genauer untersuchen als mit Hilfe der Capillarrohrmethode. LADENBERGS Korrektur wegen der Wrk. der Wände der Fallröhre ist unabhängig von der Viscosität; sie kommt für Kugeln in Betracht, deren Radien nicht größer als $\frac{1}{10}$ des Radius der Röhre sind. Mit dieser Korrektur gilt das *Stokesche Gesetz* für die weniger viscosen Fl. mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}\%$. Der Trägheitsfaktor beginnt einen Einfluß auszuüben, wenn der Radius der Kugel ca. $\frac{9}{10}$ des kritischen Radius beträgt. Der Koeffizient der gleitenden Reibung an der Oberfläche der benutzten festen Kugeln ist sicher größer als 5000, wahrscheinlich sogar größer als 50000. Die gleitende Reibung an der Oberfläche einer in einer Fl. aufsteigenden *Gasblase* ist gleich Null oder unendlich klein. → Den Schluß der vorstehenden Abhandlung bildet eine Betrachtung über die *Sphäre der Molekularattraktion*, deren relative Radien für verschiedene Öle berechnet werden können. (Philos. Magazine [6] 22. 755—75. Nov. 1911. Chicago. Univ.) BUGGE.

G. Meyer, *Über die Capillaritätskonstanten von Amalgamen*. Die Messung der Oberflächenspannung geschah in einem mittels der Hg-Pumpe evakuierten Glasapp., in dessen Inneren man durch Umkippen des ganzen App. eine Menge Hg aus einer elliptischen Öffnung in einem zusammenhängenden Strahle ausfließen ließ, dessen Oberfläche Schwingungen ausführt. Der App. wurde nacheinander mit hineindestilliertem Hg und verd. Amalgam gefüllt, mit beiden Füllungen bei gleicher Druckhöhe des ausfließenden Hg, bezw. Amalgams die Wellenlänge auf dem Strahl und die Entleerungszeiten gleicher Volumina gemessen. Aus diesen Daten läßt sich das Verhältnis der Oberflächenspannungen $\frac{\text{Hg}}{\text{Amalgam}}$ bestimmen.

Untersucht sind in dieser Weise die Amalgame von I. Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Au; II. Li, Ca, Sr, Ba; III. Na, K, Rb, Cs. Die Metalle unter I. und II. bedingen auch in großer Verdünnung eine Änderung der Oberflächenspannung. Von den Alkalimetallen unter III. dagegen kann man dem Hg eine mit dem Atomgewicht des zugesetzten Metalles steigende Menge zusetzen, ohne die Oberflächenspannung zu beeinflussen; bei Überschreitung derselben findet in einem engen Konzentrationsintervall eine fast sprungweise Abnahme der Oberflächenspannung statt, die bei weiterem Metallzusatz in eine sehr langsame Abnahme übergeht. Diese Eigentümlichkeit der Alkalimetalle zeigt sich auch bei Messung der Oberflächenspannung gegen die Lsgg. der zugesetzten Metalle. Analogien hiermit zeigt die Potentialdifferenz der Amalgame gegen die entsprechenden Lsgg. (Physikal. Ztschr. 12. 975—76. 15/11. [September] 1911. Freiburg i. B.) BYK.

C. L. Wagner, *Nochmals zur Frage der Krystallisations- und Auflösungs-geschwindigkeit*. Der Vf. polemisiert gegen MARC (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 134; C. 1911. I. 1026) und auch gegen LE BLANC und SCHMANDT (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 614; C. 1911. II. 1195) und hält vor allem MARC gegenüber alle seine Ergebnisse und theoretischen Anschauungen aufrecht. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 989 bis 990. 1/12. [12/10.] 1911.) SACKUR.

Ridsdale Ellis, *Die Eigenschaften der Ölemulsionen. I. Die elektrische Ladung*. Die Methode zur Best. der elektrischen Ladung und des Kontaktpotentials kolloider Teilchen gründet sich auf die Messung der Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in einem elektrischen Feld bewegen, und auf die Größe der Teilchen. Von den Apparatypen, welche zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloiden oder Suspensionen vorgeschlagen worden sind, hält der Kritik nur der Typ stand, bei dem die Bewegung der einzelnen Teilchen mit einem Mikroskop oder Ultramikroskop verfolgt wird. Deckglas und Objektträger befanden sich in einem Abstand von 0,6 mm, das Mikroskop wurde auf Ebenen eingestellt, die verschieden tief unter der unteren Oberfläche des Deckglases lagen, und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen der Emulsion in jeder Tiefe aus der Hebung und Senkung des Mikroskopes berechnet. Als Verhältnis der Geschwindigkeit des W. in der Mitte zu der Geschwindigkeit des W. an der Oberfläche ergibt sich die Zahl 0,563—0,566, und die wahre Geschwindigkeit des Teilchens gegen das W. V berechnet sich nach der Gleichung: $V = V_{ps} + \frac{V_{pc} - V_{ps}}{1,565}$, wenn V_{ps} die beobachtete Geschwindigkeit der Teilchen an der Oberfläche des Glases, V_{pc} im Zentrum der Fl. ist. Für die Unters. der Wanderungsgeschwindigkeit in Ggw. von Elektrolyten wurde der zur mikroskopischen Methode benutzte App. so umgeändert, daß die entstehenden Gasblasen frei entweichen konnten. Außerdem wurden der Fl. in der Nähe der Elektroden Depolarisatoren zugefügt, oder es wurden unpolarisierbare Elektroden benutzt.

Es werden folgende Resultate erhalten: Das Kontaktpotential an der Öl-Wasser- u. Glas-Wassergrenze erreicht in neutralem oder schwach alkal. W. ein Maximum. Der Zusatz von HCl vermindert das Kontaktpotential sehr rasch für kleine Konzentrationen und nur langsam für verhältnismäßig hohe Konzentrationen. Der Zusatz von Natronlauge erhöht zuerst das Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche, wenn er aber die Konzentration $\frac{1}{1000}$ Normalität überschreitet, wird das Berührungspotential zuerst rasch, dann langsam vermindert. Das Kontaktpotential an der Öl-Wassergrenzfläche ist für Öle verschiedener Art, ob sehr rein oder große Mengen von Verunreinigungen enthaltend, von der gleichen Größenordnung; auch ist er von der gleichen Größenordnung wie dasjenige an der Glas-Wassergrenzfläche u. an der Grenzfläche zwischen den suspendierten Teilchen von kolloiden Metallen, Lycopodium, Quarz und anderen Stoffen. Das Kontaktpotential in neutraler Lsg. scheint sich fast völlig von den DEE. des suspendierten Teilchens u. des Mediums, in welchem letzteres suspendiert ist, abhängig zu erweisen. Die Verminderung des Kontaktpotentials durch HCl oder NaOH rührt von einer ihrer Natur nach wahrscheinlich elektrischen Adsorption her. Betrachtet man ein Atom als einen Kondensator mit gleichförmig verteilter Ladung, so würde sich aus den erhaltenen Ergebnissen über die Bewegung eines Ölkügelchens schließen lassen, daß das STOKESsche Gesetz, wonach $e = b\pi\eta r u : H$ ist, für Teilchen gilt, deren Größe sich molekularen Dimensionen nähert.

An Ölen wurde zu den Unterss. benutzt: ein hochgradig reines Kohlenwasserstofföl, KAHLBAUMS fl. Paraffin, Zylinderöl (3% Wollfett), wasserlösl. Öl, frisch destilliertes Anilin, Chlf., Gummigutt, Mastixharz. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 321 bis 352. 5/12. [April] 1911. Liverpool. Muspratt Lab. f. physikal. u. Elektrochemie der Univ.)

LEIMBACH.

A. Gehrts, *Elektrizitätslehre II.* Bericht über Fortschritte von Januar bis Juni 1911 (Meßmethoden und -apparate, magnetische Eigenschaften der Körper, elektromagnetisches Feld, Induktion, schnelle elektrische Schwingungen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 361—70. 1/12. 1911.)

BLOCH.

P. Pfeiffer, *Entwurf einer chemischen Theorie galvanischer Ketten vom Typus des Daniellelementes.* Vf. resümiert zunächst die WERNERSche Theorie der SS., Basen und Salze; nach dieser besteht die Ionisation nicht in der Spaltung des Säuremoleküls z. B., sondern in einer Spaltung des W. und Anlagerung der OH'-Gruppe an die S., z. B.: $HCl + H_2O = HCl \cdot OH' + H'$ etc. In der Lsg. des Salzes MeX befinden sich entsprechend die Ionen $MeOH \cdot H'$ und $XH \cdot OH'$. Dann kann man den längst bekannten Parallelismus zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle und ihrer Oxydationswärme einfach erklären. Denn die Auflösung des Metalles besteht in einer Oxydation gemäß der Gleichung:



Halogenelektroden betätigen sich entsprechend als Reduktionselektroden. Es wird gezeigt, daß diese Auffassung auch mit der NERNSTschen Formel im Einklang steht. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 990—94. 1/12. [25/10.] 1911. Zürich. Chemisches Univ.-Lab.)

SACKUR.

F. Pollitzer, *Zur Thermodynamik des Clarkelements.* Mit der Erklärung, welche COHEN (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 75; C. 1911. I. 1182) für den Unterschied zwischen dem auf thermodynamischem Wege und dem aus elektromotorischen Messungen gefundenen Werte der chemischen Energie des CLARKSchen Elementes gegeben hat, kann sich Vf. nicht einverstanden erklären. Er weist nach,

daß COHEN bei der Berechnung der Wärmetönung aus thermochemischen Daten wesentliche Größen, wie die Änderung der integralen Lösungswärme L von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zur gesättigten Lsg. und die Änderung der Differenz Q der Bildungswärmen von hydratisiertem $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Hg_2SO_4 , vernachlässigt hat; ihre Berücksichtigung führt zu dem Ergebnis, daß zwischen den auf beiden Wegen abgeleiteten Wärmetönungen eine zwischen 0 und 30° ungefähr konstante Differenz besteht, deren Betrag die Fehlergrenzen der elektrischen Messungen erheblich übersteigen. Also kann Vf. den Fall des CLARKSEHEN Elementes immer noch nicht als thermodynamisch geklärt ansehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 374—83. 5/12. [August] 1911. Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.)

LEIMBACH.

O. W. Richardson, *Die positive Ionisierung aus heißen Salzen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 999; C. 11. 1. 194.) Von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, auf deren Einzelheiten im Referat nicht eingegangen werden kann, seien folgende erwähnt: Es konnte mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden, daß die von erhitzten Salzen emittierten *positiven Ionen* Metallatome sind. Allerdings werden nicht immer die Metallatome des untersuchten Salzes ausgesandt; sehr oft handelt es sich um Metallatome von Salzen, die in analytisch meist nicht nachweisbaren Mengen als Verunreinigungen in dem untersuchten Salz anwesend sind (z. B. beim Erhitzen von Aluminiumphosphat). Eine starke Emission positiver Ionen tritt bei solchen Salzen auf, die beim Erhitzen flüchtige Prodd. geben und als metallische Konstituenten ein möglichst positives Element besitzen. So ist z. B. Schwefelbarium wirksamer als Bariumsulfat; das letztere Salz wiederum ist emissionsfähiger für positive Ionen als das Bariumoxyd, das in reinem Zustand überhaupt keine positiven, sondern nur negative Teilchen emittiert. Von den Alkali- und Erdalkalisalzen zeigen die Salze der elektropositivsten Elemente die intensivste positive Ionisierung. Besonders wirksam in dieser Hinsicht erweisen sich auch die Zinkhaloide. Verschiedene Anzeichen sprechen dafür, daß die Aussendung positiver Ionen eine wichtige Rolle bei Rkk. spielt, die sich bei hohen Temp. vollziehen (z. B. in Flammen, bei der Einw. von Phosphor auf heißes Platin, etc.). Man hat Grund zur Annahme, daß die positive Emission aus frisch erhitzten Metallen und die aus erhitzten Salzen bezüglich ihres Mechanismus prinzipiell identisch sind. Für beide Fälle gelten folgende Merkmale: eine anfängliche exponentiell erfolgende Abnahme mit der Zeit, die schließlich langsamer wird; ein häufig beobachtetes Maximum der Emission; eine beschleunigte Abnahme, wenn der Körper positiv geladen ist; ein Variieren mit der Temp. nach einer Formel des Typus $a \Theta^{1/2} e^{-b/\Theta}$, worin a und b Konstanten sind; das Fehlen einer einfachen Beziehung zwischen chemischer Wrkg. und Thermionenemission; annähernde Gleichheit der kinetischen Energie der Thermionen.

Die sehr geringe Ionisation, die beobachtet wird, wenn man „altes“ Platin in verschiedenen Gasen erhitzt, und die eine Funktion des Druckes ist, ist verschieden von allen anderen ähnlichen Fällen. Es scheint, daß hier die positiven Ionen Atome des umgebenden Gases sind. Genaueres über ihre Natur läßt sich nicht aussagen, da Messungen des Wertes e/m sehr schwierig sind. (Philos. Magazine [6] 22. 669—703. Nov. 1911. Princeton, N. J., PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

George W. Todd, *Die Beweglichkeit positiver Ionen, die aus erhitztem Aluminiumphosphat in Gasen bei niederen Drucken erzeugt werden.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 21; C. 1911. 1. 1177.) Die von erhitztem Aluminiumphosphat ausgesandte Elektrizität bildet in dem umgebenden Gas Ionen, die mit den von X-Strahlen erzeugten Ionen identisch sind. Die Beweglichkeit dieser positiven

Ionen ist bis zu einem gewissen kritischen Druck umgekehrt dem Druck des Gases proportional; unterhalb dieses Druckes wächst die Beweglichkeit sehr rasch. Dieser kritische Druck ist annähernd der D. des Gases umgekehrt proportional. Die Anwesenheit von Wasserdampf, die auf die Beweglichkeit des positiven Ions in dem Bereich der umgekehrten Proportionalität zwischen Beweglichkeit und Druck nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, beeinflusst die Beweglichkeit sehr in dem Bereich unterhalb des kritischen Druckes; sie wird dann kleiner, als es das erwähnte Proportionalitätsgesetz erfordert. Die rapide Zunahme der Beweglichkeit bei niederen Drucken kann entweder auf eine Zusammenhäufung der das Ion bildenden Moleküle zurückzuführen sein, oder sie ist zu erklären durch die Annahme einer positiven Einheit, die bei niederen Drucken kurze Zeit lang in freiem Zustand existenzfähig wäre; vielleicht treffen beide Erklärungsmöglichkeiten zu. Berechnet man die Masse des Ions nach der Formel $k = e\lambda/mv$, so erhält man Zahlen, die darauf hindeuten, daß das Ion bei gewöhnlichem Druck 6 Moleküle und im Falle des Wasserstoffs 12 Moleküle enthält. Bei niederen Drucken spalten sich diese Gruppen auf und ergeben eine erhöhte Beweglichkeit. Für *Luft* und *Kohlendioxyd* lassen die Messungen bei niederen Drucken ersehen, daß der Träger der positiven Ladung etwas kleiner als das Molekül des Gases ist. Entweder liegt hier eine universelle positive Einheit vor, oder es handelt sich um Wasserstoff, der in dem Platin enthalten sein könnte. (Philos. Magazine [6] 22. 791—804. Nov. 1911. Cambridge, Emmanuel Coll.)

BUGGE.

H. Carter, *Die radioaktiven Eigenschaften der Flammen von hoher Temperatur*. Der Vf. untersuchte, ob im *elektrischen Bogen*, im *elektrischen Funken* oder in den *Flammen des Knallgas- oder Sauerstoff-Acetylenegebläses* radioaktive Vorgänge, d. h. Erscheinungen eines Atomzerfalls zu beobachten sind. Da es praktisch unmöglich ist, in einem dieser Prozesse eine auf Radioaktivität zurückzuführende Emission von α -Strahlen nachzuweisen, wurden in angemessener Entfernung von der Strahlungsquelle Unterss. auf β -Strahlung angestellt. Die Resultate der Messungen zeigen, daß, wenn überhaupt in den vorliegenden Fällen β -Strahlen ausgesandt werden, der Betrag dieser β -Strahlung außerordentlich klein ist. (Philos. Magazine [6] 22. 805—16. Nov. 1911. London, Royal Coll. of Science.)

BUGGE.

S. G. Lusby, *Die Beweglichkeit des positiven Ions in Flammen*. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, über die im wesentlichen schon früher referiert worden ist (vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 26; C. 1911. 1. 1178), lassen sich wie folgt zusammenfassen: Aus Messungen der Beweglichkeit des *positiven Ions in Flammen*, in denen geringe Mengen von Salzen verdampfen, darf der Sebluß gezogen werden, daß bis hinab zu 1300° alle Metallsalze dasselbe Ion produzieren. Unterhalb dieser Temp. hat das Ion, das auf einwertige Metalle zurückzuführen ist, eine größere Beweglichkeit als das Ion, das bei zweiwertigen Metallen auftritt. Zwischen 1950 und 1400° ist die Beweglichkeit der Quadratwurzel der Temp. proportional; sie entspricht dann annähernd der für ein Wasserstoffatom berechneten. Unterhalb 1400° sinkt die Beweglichkeit sehr rasch, als wenn eine ausgedehnte Ionenhäufung stattfände. (Philos. Magazine [6] 22. 775—91. Nov. 1911.)

BUGGE.

August Hagenbach, *Über die verschiedenen Formen des Kupfer- und Eisenbogens*. (Vergl. Physikal. Ztschr. 11. 833; C. 1910. II. 1276.) Zur näheren Charakterisierung der verschiedenen Bogenformen werden Sondenmessungen veranstaltet, die das Gefälle im Bogen direkt, Kathoden- u. Anodenfall durch Extrapolation zu ermitteln gestatten. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß gemäß der Theorie des Vf. in den Zischformen der Anodenfall derselbe ist wie bei den gewöhnlichen

Formen, daß aber an der Kathode erstere einen kleineren Kathodenfall aufweisen. Die Sondenmessungen wurden auch auf den Fe-Bogen ausgedehnt. (Physikal. Ztschr. 12. 1015—20. 15/11. [Sept.] 1911. Basel. Karlsruhe. Naturforscherversammlung.)

BYK.

A. Goldmann und S. Kalandyk, *Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken*. Bei einigen Dielektriken tritt bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht ein ähnlicher lichtelektrischer Effekt ein wie bei Metallen. Die Vf. untersuchen diese Erscheinung näher bei *Schellack* und besonders bei *Schwefel*. *Paraffin* erwies sich als unempfindlich. Es wird sowohl ein transversaler, wie ein longitudinaler Effekt beobachtet. Bei dem ersteren befand sich das Dielektrikum zwischen zwei Metallelektroden und wurde transversal zu der Richtung der elektrischen Kraftlinien bestrahlt; im zweiten Falle fiel das Licht durch eine durchsichtige Elektrode (Drahtnetz) hindurch parallel zu den Kraftlinien auf das Dielektrikum. *Schellack* gibt einen lichtelektrischen Oberflächeneffekt; dieser ruft eine Schwächung des Feldes und dadurch eine „Ermüdung“ hervor. Außerdem tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit ein, die beim Schwefel besonders stark ist. Diese stellt sich bei Belichtung sehr rasch ein, bleibt während fortgesetzter Bestrahlung konstant, ist unabhängig von der Stärke und Richtung des Feldes und verschwindet augenblicklich im Dunkeln. Bei der Erklärung dieser Erscheinung drängt sich die Analogie mit dem Selen auf; wahrscheinlich ist das Auftreten des Leitvermögens nicht durch die B. einer allotropen Form zu erklären, sondern durch elektronische Vorgänge. (Ann. der Physik [4] 36. 589—623. 9/11. [29/8.] 1911. Kiew. Physikal. Lab. der Univ. Leipzig.)

SACKUR.

L. Grebe, *Die Strahlung der Quecksilberbogenlampe*. Zwischen der Strahlung von Gasen und festen Körpern bestehen erhebliche Unterschiede, wenn auch qualitativ die KIRCHHOFFSchen Gesetze über Emission und Absorption für beide in gleicher Weise gelten. Man müßte aber, um quantitative Übereinstimmung zu erhalten, für die Temp. der leuchtenden Teilchen in Gasen sehr hohe Werte annehmen. Zur weiteren Prüfung dieser Frage hat der Vf. Emission und Absorption zweier hintereinander aufgestellter Quecksilberlampen photometrisch untersucht, und zwar für die grüne und blaue Hg-Linie. Es ergab sich, daß das Verhältnis E/A mit wachsender Temp. des Lichtbogens linear wächst, wenn man mit KÜCH und RETSCHINSKY (Ann. der Physik [4] 22. 595; C. 1907. I. 1166) annimmt, daß die Temp. proportional dem Wattverbrauch wächst. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem RAYLEIGHschen Strahlungsgesetz. Dieses gilt jedoch nur für große Werte von λT , also entweder für große Wellenlängen oder sehr hohe Temp. Die hier benutzten kurzen Wellenlängen müßten daher von Teilchen extrem hoher Temp. emittiert werden (ca. 10000°), was mit den eingangs erwähnten Anschauungen übereinstimmt. (Ann. der Physik [4] 36. 834—40. 7/12. [21/9.] 1911. Bonn.)

SACKUR.

A. Bestelmeyer, *Über die spezifische Ladung langsamer Kathodenstrahlen*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 35. 909; C. 1911. II. 1098.) Nachzutragen ist: Bestst. von $\frac{e}{\mu_0}$ aus der Elektrodenspannung sind prinzipiell unzulässig, weil sie die unbewiesene Voraussetzung einführen, daß das Elektron ohne nennenswerte Anfangsgeschwindigkeit seine Bewegung beginnt. (Physikal. Ztschr. 12. 972—75. 15/11. [Sept.] 1911. Karlsruhe. Naturforscherversammlung. Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.)

BYK.

Joh. Plotnikow, *Photochemische Studien. III. Über räumlich fortschreitende Lichtreaktionen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 76. 243; 77. 472; C. 1911. I. 1802;

II. 833.) Um die Existenz räumlich fortschreitender Lichttrkk. sinuällig zu machen, wurde ein Glasrohr, das im Dunkel mit einer Lag. von *Brom und Zimtsäure in Bzl.* gefüllt worden war, horizontal und einem von einer Uviollampe kommenden und durch eine Irisblende austretenden Lichtbündel parallel befestigt u. belichtet. Anfangs erscheint das ganze Rohr gleichmäßig gelbgefärbt. Dann beginnt das Reaktionsgemisch infolge der Bromaddition an die Zimtsäure an dem dem Licht zugekehrten Ende auszubleichen. Es bildet sich eine ziemlich scharfe Grenze zwischen dem gefärbten und dem ausgebleichten Teile, die sich mit einer gewissen Geschwindigkeit nach dem anderen Ende verschiebt. Vf. bespricht die Beziehungen, welche sich aus einer quantitativen Unters. dieser räumlich fortschreitenden Lichtreaktionen ergeben müssen. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 293—98. 5/12. [23/8.] 1911. Moskau. Univ.)

LEIMBACH.

Jean Becquerel, *Über die Fortpflanzung des Lichtes in fluoreszierenden Körpern.* Der Vf. hat mit Krystallen von *Rubin u. Smaragd* einige Verss. angestellt, die zur Beantwortung der Frage beitragen sollen, ob der Fluoreszenzzustand eines Körpers in dem Zustand ist, sein Absorptionsvermögen für Strahlungen von derselben Periode wie die emittierten Strahlungen zu modifizieren. Diese Verss. ergaben negative Resultate. Es scheint also, daß eine „Fluoreszenzabsorption“ nicht existiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 936—38. [13/11*, 1911].)

BUGGE.

R. Leiser, *Über elektrische Doppelbrechung der Gase.* (Vgl. Abhandl. d. Dtsch. Bunsen-Gesellsch. Nr. 4; C. 1911. I. 622.) Die früher benutzte Untersuchungsmethode wird auf Gase ausgedehnt. Von 21 untersuchten Gasen gaben N_2 , O_2 , NO , CO bei 2 Atmosphären Gesamtdruck keine nachweisbare *elektrische Doppelbrechung*. Die KERRsche Konstanten der Gase sind dem Druck proportional; die spezifische u. somit auch die molekulare Doppelbrechung derselben sind konstante Größen. Diese Größen unterscheiden sich nicht sehr von der spezifischen, resp. molekularen Doppelbrechung desselben Stoffes im fl. u. gelösten Zustand. Für gasförmigen *Acetaldehyd* ist die spezifische elektrische Doppelbrechung z. B. 169, für fl. 250. Bestimmt wurde die KERRsche Konstante für die folgenden Gase: C_2H_2Cl , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3COH , NH_3 , CO_2 , HCN . Sie ist etwa für HCN bei 666 mm Hg = 0,49, wenn ihr Wert für CS_2 = 100 gesetzt wird. Die Tatsache, daß elektrische Doppelbrechung bei Gasen überhaupt in der gefundenen Größenordnung auftritt, scheint darauf hinzudeuten, daß die Erscheinung auf Orientierung, nicht auf Gruppierung der Moleküle beruht. (Physikal. Ztschr. 12. 955—56. 15/11. [Sept.] 1911. Karlsruhe. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

G. Stead, *Über die Trennung der Spektren bei zusammengesetzten Gasen.* Wie der Vf. zeigen konnte (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A 85. 393; C. 11. 1911. 1099), haben zusammengesetzte Gase oder Dämpfe, wenn sie bei einem Druck von der Größenordnung von 1 mm einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden, die Eigentümlichkeit, daß die Spektren gewisser Konstituenten besser an der Anode, diejenigen anderer Konstituenten besser an der Kathode entwickelt sind; und zwar treten im allgemeinen an der Anode die Spektren derjenigen Elemente heller als an der Kathode auf, welche negativen Charakter haben, und umgekehrt. Es handelt sich also um einen Vorgang, der gewisse Analogien mit elektrolytischen Prozessen aufweist. In der vorliegenden Arbeit werden weitere Verss. in dieser Richtung mitgeteilt; untersucht wurden *Äthylendichlorid, Äthylidendichlorid, Phosgen, Quecksilberdimethyl, Anilin, Äthyläther, Methylsulfid, Chloroform*. Beim *Anilin* zeigte sich an der Kathode vorwiegend das Spektrum des N und H, an der Anode

das des CO; dies deutet darauf hin, daß die Aminogruppe an die Kathode, der Bzl.-Kern an die Anode geht. Im *Methylsulfid* hat der Schwefel, ebenso wie im Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, die Tendenz, an der Anode aufzutreten. — Für die Erklärung der beobachteten „*Pseudoelektrolyse*“ kommen zwei Faktoren in Betracht: Differenzen an den beiden Elektroden bezüglich der Temp. u. der elektrischen Kraft, u. der elektrochemische Charakter der konstituierenden Elemente. (Philos. Magazine [6] 22. 727—33. Nov. [6/7.] Cambridge. CAVENDISH Lab.)

BUGGE.

H. Donaldson, *Über die Spektren der elektrodenlosen Ringentladung in gewissen Gasen*. In einer gewöhnlichen Entladungsröhre mit Elektroden wird die Interpretierung der Unterschiede in den Spektren eines Gases in verschiedenen Teilen der Röhre dadurch erschwert, daß die positiven und negativen Ionen getrennt auftreten. Eine Unters. der Gasspektren bei der oszillatorischen Ringentladung, bei der eine dauernde Trennung der Ionen unwahrscheinlich ist, erschien daher dem Vf. wünschenswert, um Näheres über die Abhängigkeit der Spektren von der Stärke des ionisierenden Feldes zu erfahren. Verss. mit *Luft*, *Wasserstoff*, *Kohlendioxyd*, *Kohlenmonoxyd*, *Argon* etc. ergaben Resultate, die im allgemeinen die Schlüsse bestätigen, die man aus Beobachtungen der Entladungsspektren von Gasen in Röhren mit Elektroden gezogen hat: die Intensität des elektrischen Feldes erwies sich um die Kathode herum größer als in der positiven Säule u. bei der intermittierenden Funkenentladung größer als bei der kontinuierlichen Entladung. Beim *Sauerstoff* sind je nach den Bedingungen vier verschiedene Spektren beobachtet worden: das elementare Linienspektrum, das Bandenspektrum im negativen Glimmlicht der kontinuierlichen Entladung, das positive Linienspektrum in der positiven Säule der engen Röhre, und das kontinuierliche Spektrum in der weiten Röhre bei schwacher Entladung. Bei der Ringentladung ist das elementare Linienspektrum charakteristisch für die Entladung bei höchster elektrischer Intensität, das Bandenspektrum für mittlere Intensitäten, und das Verbindungslinienspektrum für die geringsten Intensitäten; das kontinuierliche Spektrum, das bei gewöhnlicher Entladung bei den geringsten Intensitäten auftritt, erscheint bei der Ringentladung bei einer Intensität, die zwischen den Intensitäten liegt, welche für die Verbindungslinien- u. die Bandenspektren charakteristisch sind. Die Existenz eines Bandenspektrums, das eine Zwischenstellung zwischen zwei Linienspektren einnimmt, ist von Interesse angesichts der Annahme, daß Linienspektren Atom-, Bandenspektren Molekülsystemen zukommen. — *Kohlenmonoxyd* gibt das SWANSche Spektrum nur, wenn es nahezu rein ist, und zwar dann bei hoher Intensität; bei schwacher Intensität erscheint das Kohlenstoffbandenspektrum, das bei etwas höherer Intensität in Gemeinschaft mit dem SWANSchen Spektrum zu beobachten ist. — Für *Stickstoff* u. *Luft* stimmten die Resultate im allgemeinen mit den Beobachtungen in gewöhnlichen Entladungsröhren überein: das positive Bandenspektrum kommt im Stickstoff den schwächsten ionisierenden Feldern zu, das Linienspektrum den stärksten; zwischen ihnen liegt das negative Bandenspektrum.

Die Ringentladung scheint sich zu einer Methode zu eignen, um die Spektren von leicht verunreinigten Gasen oder Gasgemischen zu untersuchen. In vielen Fällen zeigte sich, daß die charakteristischen Spektren der Elemente bei Konzentrationen erschienen, in denen sie bei der gewöhnlichen Entladung noch nicht sichtbar gewesen wären. (Philos. Magazine [6] 22. 720—27. Nov. [8/5.] 1911. Cambridge. CAVENDISH Lab.)

BUGGE.

H. v. Wartenberg, *Thermochemie*. Bericht über Veröffentlichungen von April

bis Oktober 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 371—80. 1/12. 1911.)

BLOCH.

J. Zenneck, *Die Zersetzung von NO₂ im Glimmstrom*. Demonstrationsversuch, bei dem die Zers. sich durch die verschiedene Färbung des Glimmlichtes bemerkbar macht. Die Entladung in NO₂ ist zunächst rötlichgelb, wird dann blauviolett (Vf. vermutet hier eine labile Zwischenform zwischen NO₂ u. NO, vielleicht N₂O₃), springt dann plötzlich in Grüngelb um (NO + O₂), um sich endlich langsam in Hellrot (N₂ + O₂) zu verwandeln. (Physikal. Ztschr. 12. 972. 15/11. [Sept.] 1911. Karlsruhe, Naturforscherversammlung. Danzig. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

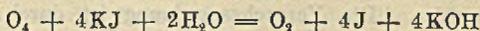
Anorganische Chemie.

Fritz Sommer, *Anorganische Experimentalchemie*. Bericht über die Fortschritte in der ersten Hälfte des Jahres 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 381—93. 1/12. 1911.)

BLOCH.

James Dewar, *Darstellung von festem Sauerstoff durch Verdampfung von flüssigem*. Während man fl. Wasserstoff u. fl. Stickstoff durch Abpumpen bis zur Erstarrung abkühlen kann, ist dies beim fl. Sauerstoff bisher nicht gelungen, was wohl auf den kleinen Dampfdruck des festen Sauerstoffs u. unzureichende Wärmeisolation zurückzuführen ist. Wenn man aber den fl. Sauerstoff in einem geeigneten, durch fl. Luft gekühlten Vakuumgefäß mit einem anderen Vakuumgefäß in Verbindung setzt, welches ausgeglühte Cocosnußkohle enthält u. nach dem Evakuieren mit einer Quecksilberluftpumpe durch fl. Luft gekühlt wird, so geht die Kondensation des Dampfes des fl. Sauerstoffs in der Kohle so rapide vor sich, daß die verbrauchte Verdampfungswärme den fl. Sauerstoff zum Erstarren bringt. Es werden zwei geeignete App. zur Ausführung des Vers. angegeben. Der Druck beim Schmelzpunkt ist 1,12 mm und entspricht einer Schmelztemp. von 53—55°. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 589—97. 30/11. [5/8.* 9/11.*] 1911.) MEYER.

Anton Kailan, *Über Bildung des Ozons*. Bemerkung zu dem gleichnamigen Vortrag des Herrn Harries. HARRIES hat kürzlich (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 629; C. 1911. II. 836) Differenzen zwischen der gravimetrischen und titrimetrischen Analyse konz. Ozons gefunden und diese durch die Annahme eines Oxozons (O₄ oder O₃) erklärt. Der Vf. zeigt, daß diese Erklärung unrichtig sein muß. Denn bei der Reduktion des O₄ nach der Gleichung:



täuscht jedes Molekül O₄ je zwei Molekeln O₃ vor, genau so wie die Gewichtsanalyse. Eine theoretische Erklärung des experimentellen Befundes von HARRIES steht also noch aus. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 966—67. 15/11. [Oktober] 1911. Wien.)

SACKUR.

C. W. Waidner und **G. K. Burgess**, *Über die Konstanz des Siedepunktes des Schwefels*. (Vgl. Bull. Bureau of Standards 6. 149—230; C. 1910. I. 1678.) Die Vers. der Vf., welche in Kürze nicht wiedergegeben werden können, zeigen mit einem beträchtlichen Grad von Zuverlässigkeit, daß die für die thermometrische Eichung wichtige Temp., die durch den Schwefelsiedepunktapparat angezeigt wird, leicht innerhalb einer Fehlergrenze von 0,05° reproduziert werden kann. Ver-

glichen mit den von irgend einem Element gelieferten Fixpunkten (sowohl Gefrier- als Siedepunkten) ist der Kp. des Schwefels einer der am genauesten bestimmten, der am sichersten reproduzierbaren und ist der am meisten konstante von den bisher studierten. (Bull. Bureau of Standards Nr. 149. 7. 127—30. [6/12. 1910.]; Chem. News 104. 274—75. 8/12. 1911.)

BLOCH.

A. Blumer, *Notiz zur elektrolytischen Persulfatdarstellung*. (Forts. der Verss. von LEVI, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 427; C. 1903. II. 93.) Als Anode diente ein mit Pt-Drähten bespannter zylinderförmiger Rahmen aus Glasstäben, als Zelle ein unten mit weitem Hahn zum Auslaß versehenes weites Glasrohr, das durch Leitungswasser von außen gekühlt wurde. Ohne Diaphragma wurden durch starkes Ansäuern bei Stromdichten von 4—5 Amp./qcm Ausbeuten von einigen 80% erzielt, bei Verwendung eines Diaphragmas erhält man schon bei geringerer Säurekonzentration nahezu theoretische Ausbeute, ebenso ohne Tonzelle bei Zusatz von etwas Ferricyankalium (künstliche Diaphragmenbildung in Lsg.). Kobaltsulfat und Aluminiumsulfat sind weniger wirksam. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 965—66. 15/11. [1/9.] 1911. Leipzig. Physikal.-Chem. Inst.)

SACKUR.

A. W. Browne und **T. W. B. Welsh**, *Das Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen gegen flüssiges Ammoniak. I. Ammonolyse des Hydrazinsulfats*. Die Vf. haben gezeigt, daß *Hydrazinsulfat* mittels fl. Ammoniaks bei -33° gemäß der Gleichung: $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2 \cdot SO_4 + N_2H_4$, zers. wird. Es liegt hier eine Ammonolyse genannte Einw. vor, d. h. das Zerlegen eines Salzes mittels NH_3 , durch diesen Vorgang ist eine neue Herstellungsweise für Hydrazin gegeben. Das resultierende freie *Hydrazin*, welches in der wss. ammoniakalischen Lsg. gel. ist, wird durch Abfiltrieren von dem völlig unl. $(NH_4)_2SO_4$ getrennt. Bei gewöhnlicher Temp. ist Hydrazin mit verhältnismäßig wenig NH_3 in guter Ausbeute zu erhalten. Wegen der verwendeten Apparatur u. der genaueren Arbeitsvorschriften muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1728—34. November. [1/9.] 1911. Ithaca. N. Y. CORNELL Univ.)

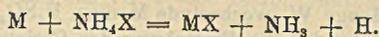
STEINHORST.

A. W. Browne und **A. E. Houlehan**, *Das Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate gegen flüssiges Ammoniak. II. Ammonolyse verschiedener Hydrazinsalze*. *Hydrazinmonosulfat*, *Hydrazindiooxalat* und *Hydrazindiselenat* zersetzen sich gleich *Hydrazindisulfat* in fl. NH_3 unter B. von freiem *Hydrazin* u. dem Ammoniumsalz der vorher mit Hydrazin verbundenen S. *Hydrazinmono-* und *-diphosphat* erleiden mit fl. NH_3 keine derartige Zers. *Hydrazinmonosulfat* wird bei Zimmertemp. durch gasförmiges NH_3 ammonolytisiert. Durch Zentrifugieren kann eine Lsg., die *Hydrazinmonosulfat* in freiem *Hydrazin* gel. enthält, getrennt werden. Die Versuchsanordnung ist durch eine beigegebene Figur ersichtlich gemacht und muß wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1734—42. November. [1/9.] 1911. Ithaca. N. Y. CORNELL Univ.)

STEINHORST.

A. W. Browne und **A. E. Houlehan**, *Das Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate gegen flüssiges Ammoniak. III. Einwirkung von Ammoniumtrinitrid auf verschiedene Metalle*. Zur Herst. von *Ammoniumtrinitrid* sind drei Operationen nötig: 1. Herst. einer wasserfreien äth. Lsg. von *Stickstoffwasserstoffsäure*. — 2. Herst. des *Ammoniumtrinitrids* durch Einw. von trockenem NH_3 -Gas und 3. die Entfernung des Ä. von dem filtrierten *Ammoniumtrinitrid*. Die genau beschriebene Apparatur, sowie die genauen Arbeitsbedingungen sind im Original einzusehen.

Metallisches Li, Na, K, Ca u. Mg reagieren kräftig mit einer fl. ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumtrinitrid, unter B. der entsprechenden Trinitride u. von NH_3 u. H_2 entsprechend der allgemeinen Formel von FRANKLIN:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 822; C. 1905. II. 603.) Zn reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht, bei Ggw. von PAe. tritt eine langsame Rk. ein. Al (gewöhnliches sowie aktives) und Sn rufen keine nennenswerte Rk. hervor.

Um die gasometrischen Studien zu erleichtern, ist ein SCHIFFSches Nitrometer in etwas abgeänderter Form benutzt worden, in welchem (a) gewogene Mengen von zwei festen Substanzen in fl. NH_3 zusammengebracht werden, bei Abwesenheit von Luft u. Feuchtigkeit, (b) die entstehenden Gase gesammelt, gemessen und für die nachfolgende Analyse aufgehoben werden, (c) der feste Rückstand gewogen und für die Analyse aufgehoben wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1742 bis 1752. November. [1/9.] 1911. Ithaca. N. Y. CORNELL Univ.)

STEINHORST.

O. W. Richardson und R. C. Ditto, *Abhandlung über die Diffusion des Neons durch heißen Quarz*. Die Vf. fanden, daß Neon durch Quarzröhren bei ca. 1000° diffundiert; sein Diffusionskoeffizient ist kleiner als der des Heliums. Wahrscheinlich kommt auch dem Argon in geringem Maße die Fähigkeit zu, bei hoher Temp. durch Quarz hindurchzugehen. Es erscheint nicht unmöglich, die Eigenschaft des He u. Ne, durch erhitzten Quarz zu diffundieren, zu benutzen, um eine Methode zur Best. des Geh. der Luft an He u. Ne auszuarbeiten. (Philos. Magazine [6] 22. 704—6. Nov. 1911. Princeton, N. J. PALMER Phys. Lab.)

BUGGE.

J. Bishop Tingle, *Oxydation von Arsenitrioxyd und Antimonitrioxyd*. Vf. hat gefunden, daß Arsenitrioxyd und Antimonitrioxyd beim Kochen mit A. und anderen organischen Verbb. in die Pentoxyde übergehen. So wird As_2O_3 beim $26\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 3 ccm 95%ig. A. und 5 ccm W. oxydiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1762—63. November. 1911. Toronto. Canada. MC MASTER Univ.)

STEINHORST.

Werner von Bolton, *Über die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Diamant*. Der Vf. hat im Jahre 1910 gefunden (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 667; C. 1910. II. 1030), daß Kohlenwasserstoffe durch Alkali amalgame zu Kohlenstoff reduziert werden, der sich zum Teil in Form von Diamant zu bilden schien. Zur weiteren Unters. benutzt er nunmehr die bekannte Tatsache, daß kristallisierende Substanzen vorzugsweise auf Mutterkristallen weiter wachsen. 14%ig. Na-Amalgam wurde in ein weites Reagenrohr gebracht, dessen Wände oben mit einer Suspension sehr feinen Diamantpulvers im Wasserglas bestrichen wurden. Dann wurde feuchtes Leuchtgas in das Rohr geleitet und dasselbe 4 Wochen lang auf 100° gehalten. Vor dem Vers. machte das Diamantpulver u. Mk. einen amorphen Eindruck, nach dem Vers. dagegen ließen sich deutliche Kryställchen unterscheiden. Nach dem Aufkochen mit h. W. und dem Abrauchen mit Flußsäure zeigten diese Kryställchen alle Ekk. des Diamants, d. h. sie erwiesen sich beim Glühen an der Luft nicht als flüchtig, verschwanden aber im Sauerstoffstrom. Ihre Menge war zu gering zur quantitativen Analyse, doch hält der Vf. es für äußerst wahrscheinlich, daß tatsächlich eine Reduktion des Kohlenwasserstoffs zu Diamant eingetreten ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 971—72. 15/11. [9/10.] 1911. Berlin-Nonnendamm. Physik.-Chem. Lab. von SIEMENS & HALSKE.)

SACKUR.

A. J. J. Vandeveld, *Untersuchungen über das Gleichgewicht in sauren Lösungen von Kaliumsalzen*. Unter Außerachtlassung des Krystallwassers existieren nach der

Literatur acht Sulfate des Kaliums: K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 2KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 3KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 12KHSO_4$, $KHSO_4$, $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$. Vf. untersucht, welche Bodenkörper sich bilden, wenn zu einer bestimmten Menge K_2SO_4 und einer bestimmten Menge W. wechselnde Mengen H_2SO_4 gesetzt werden. Nach zwei Monate langer Einw. wird die Erreichung des Gleichgewichtes angenommen. Aus den in zahlreichen Tabellen niedergelegten Versuchsdaten läßt sich der Schluß ziehen, daß der mitgeteilten Anzahl der Sulfate noch folgende drei hinzuzufügen sind: $15K_2SO_4 \cdot 10KHSO_4$, $15K_2SO_4 \cdot 12KHSO_4$, $15K_2SO_4 \cdot 25KHSO_4$.

Aus dem System $K_2SO_4 + HCl + H_2O$ wurden die Kombinationen in Tabelle I. als Bodenkörper festgestellt:

I.		II.	
bei 18°	bei 37°	bei 18°	bei 37°
8KHSO ₄ ·16KCl	16KCl	22KNO ₃	4KNO ₃
3K ₂ SO ₄ ·6KHSO ₄ ·8KCl	6KCl	12KNO ₃	KNO ₃
7K ₂ SO ₄ ·4KHSO ₄	3K ₂ SO ₄ ·2KHSO ₄	2K ₂ SO ₄ ·6KNO ₃	—
12K ₂ SO ₄	10K ₂ SO ₄	10K ₂ SO ₄	9K ₂ SO ₄
17K ₂ SO ₄	16K ₂ SO ₄	17K ₂ SO ₄	16K ₂ SO ₄

Das System $K_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$ schließlich ergab die Bodenkörper in Tabelle II. Die Ordnung der Salze bezieht sich auf fallende Mengen der zugesetzten S. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 373—93. Nov. [25/10.] 1911. Chem. u. bakteriöl. Lab. der Stadt Gent.)

LÖB.

A. H. W. Aten, Die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumnitrats hat Vf. möglichst genau zu bestimmen gesucht u. dabei die Widerstandskapazitäten seiner App. bei der Versuchstemp. ermittelt. Die graphische Darst. seiner Resultate in Gefäßen aus Thüringer und Jenaer Glas und Quarz, sowie der Resultate von LORENZ u. KALMUS (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 17; C. 1907. I. 1659) u. GOODWIN und MAILEY (Phys. Rev. 26. 28) (Fig. 9) zeigt die Abweichungen der übrigen

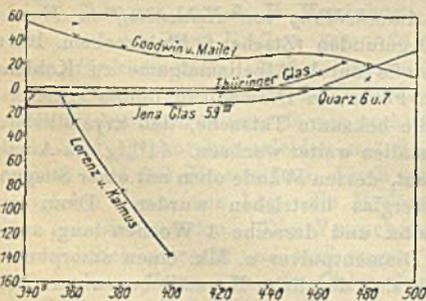


Fig. 9.

Bestst. von den als eine horizontale Gerade gezeichneten Bestst. in Quarzgefäßen. Die Bestst. in den Glasapparaten ergaben bei niedrigen Temp. kleinere, bei höheren Temp. höhere Werte der Leitfähigkeit als die Bestst. in Quarzgefäßen, die Werte von LORENZ und KALMUS divergieren bei niedrigen Temp., die von GOODWIN und MAILEY bei höheren Temp. von den Werten des Vfs. Die Divergenz der Verss. mit Glas- und Quarzgefäßen schreibt Vf. in erster Linie dem Vorhandensein eines Nebenschlusses durch das Glas zu. Bei der Berechnung der nachstehend mitgeteilten endgültigen Mittelwerte läßt er deshalb die Quarzwerte dreifach, die Glaswerte nur einfach gelten und kommt zu Zahlen, deren Genauigkeit er auf 0,1% schätzt. Die erste Zahl gibt jeweils die Versuchstemp. an, die zweite die spezifische Leitfähigkeit der geschmolzenen KNO_3 , die dritte ihre Zunahme pro 1°.

340°, 0,6347; 350°, 0,6662, 0,00315; 360°, 0,6975, 0,00313; 370°, 0,7287, 0,00312; 380°, 0,7598, 0,00311; 390°, 0,7905, 0,00307; 400°, 0,8211, 0,00306; 410°, 0,8515,

0,00304; 420°, 0,8815, 0,00300; 430°, 0,9110, 0,00295; 440°, 0,9401, 0,00291; 450°, 0,9690, 0,00289; 460°, 0,9973, 0,00283; 470°, 1,0254, 0,00281; 480°, 1,0531, 0,00277; 490°, 1,0808, 0,00277; 500°, 1,1078, 0,00270. Einzelheiten der App. und Verss. im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 1—23. 24/10. [Juni] 1911. Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

A. Bontaric, *Kryoskopie in geschmolzenem Natriumthiosulfat*. Schmilzt man reines $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und läßt erkalten, derart, daß eine leichte Unterkühlung eintritt, fügt man dann bei etwa 48° einen Krystall des Salzes mit $5\text{H}_2\text{O}$ zu, so steigt die Temp. und bleibt bei 48,5° stehen, dem *Gefrierpunkt* des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Fügt man bei der gleichen Temperatur von 48° einen Krystall des Salzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu, so bildet sich eine reichliche Ausscheidung, die Temp. steigt über 48°, und es tritt kein Gleichgewicht ein; beim Abkühlen fällt die Temp. unter 48°; setzt man jedoch beim Abkühlen in der Nähe von 48° einen Krystall $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu, so bleibt die Temp. bei 48,2°, und das ist die Temp., bei welcher das Salz mit $5\text{H}_2\text{O}$ mit dem Salz mit $2\text{H}_2\text{O}$ und der Lsg. im Gleichgewicht sich befindet. — Dieses Resultat wird durch folgenden Vers. bestätigt. Löst man in geschmolzenem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eine bestimmte Menge wasserfreies Salz und erhält das Rohr in kochendem W., bis alle Keime des Salzes mit $2\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst sind, so gelangt die Temp. beim Impfen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nicht mehr bis zu 48,5°; ruft man jedoch gleichzeitige B. der Salze mit $5\text{H}_2\text{O}$ und mit $2\text{H}_2\text{O}$ hervor, so ist das System stets bei 48,2° im Gleichgewicht. — Zur Best. der *molekularen Gefrierpunktserniedrigung in geschmolzenem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* ist das Rohr mit dem geschmolzenen Salz ziemlich lang in h. W. zu halten, da sonst Keime des Salzes mit $2\text{H}_2\text{O}$ zurückbleiben können. Harnstoff, Glucose, Krystallzucker und die Natriumsalze (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4) geben die gleiche molekulare Erniedrigung von etwa 44°. Die Salze anderer Metalle verhalten sich anders. Während z. B. NaClO_3 eine molekulare Erniedrigung von 43,1 ergibt, liefert KClO_3 bei einem ähnlichen Konzentrationsverhältnis die doppelte Erniedrigung (86,3); KNO_3 liefert 86 (= 43·2), NH_4NO_3 82 (= 41·2), KCl 83 (= 41,5·2), K_2SO_4 122 (= 40,6·3). Die Salze anderer Metalle als Na sind also nahezu vollständig ionisiert. Und geschmolzenes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ scheint sich demnach wie eine konz. wss. Lsg. zu verhalten, in der das W. seine ionisierende Wrkg. für diejenigen Ionen behält, welche nicht in der Lsg. vorhanden sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 876 — 77. [6/11.* 1911.]

BLOCH.

E. H. Riesenfeld und W. Mau, *Die Unterscheidung von echten Peroxysalzen und Salzen mit Krystallwasserstoffperoxyd*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4377; C. 1910. I. 4.) Echte Percarbonate scheiden aus neutraler Jodkaliumlag. Jod ab, Carbonate mit Krystallwasserstoffperoxyd nicht. Da das *Rubidiumpercarbonat* $\text{Rb}_2\text{CO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von PELTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1777; C. 1909. II. 176.) beim Behandeln mit 30% iger KJ-Lsg. keine merkliche Jodausscheidung, dagegen eine starke O-Entw. bewirkt, so ist anzunehmen, daß das H_2O_2 nicht z. T. fester gebunden ist, sondern alles H_2O_2 dürfte als Krystall- H_2O_2 vorhanden sein. Dementsprechend schreibt man dem Salze besser die Formel $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ zu. — Der Umstand, daß sich bei der Rk. die Lsgg. nach längerem Stehen gleich verhalten (TANATAR) spricht nicht gegen, sondern für die Annahme, daß die verschieden reagierenden Salze auch wirklich verschiedene Konstitution haben. In den Lsgg. finden chemische Umlagerungen statt, die zu den gleichen Endprodd. führen. — Diejenigen Stoffe, welche ihrer chemischen Zus. nach sowohl als Percarbonate wie als Krystall- H_2O_2 -Salze aufgefaßt werden können, verhalten sich in ihren Lsgg. so, als ob sie freies H_2O_2 enthielten. Es sind dies die Salze: Na_2CO_4 ,

H_2O , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ und Rb_2CO_3 , H_2O , $2\text{H}_2\text{O}_2$, für welche daher die Schreibweise $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ als H_2O_2 -Additionsprodd. vorzuziehen ist.

Die elektrolytisch dargestellten Percarbonate zeigen dagegen eine fast quantitative Jodausscheidung aus neutraler KJ-Lsg. Diese Stoffe enthalten keinen H, können also nicht als H_2O_2 -Additionsprodd. aufgefaßt werden (echte Percarbonate). — Nach TANATAR sollen die H_2O_2 -Additionsprodd. die gleiche Umlagerungserscheinung zeigen, nur verläuft sie hier so schnell, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit von elektrolytisch dargestelltem K-Percarbonat bestimmt; man löste eine abgewogene Menge Salz in W., ließ 10, 30 und 60 Min. bei 15° stehen und titrierte mit neutraler KJ-Lsg. Selbst nach 1 Std. ist die Umlagerung noch nicht vollständig. Das entsprechende Na-Salz gibt (fest oder in Lsg.) weder bei Zimmertemp. noch bei 0° eine Jodausscheidung. Die echten Percarbonate spalten in W. langsam H_2O_2 ab und gehen dabei in die beständigeren H_2O_3 -Additionsprodd. über; letztere zeigen in W. keine Umlagerungserscheinung. — Unberechtigt ist die Ansicht TANATARS, daß ein Teil des O der H_2O_2 -Anlagerungsprodd. als fester gebunden anzunehmen sei. Man ist berechtigt, auch die anderen durch Anlagerung von H_2O_2 an Carbonate in W. erhaltenen Salze als H_2O_2 -Additionsprodd. zu betrachten.

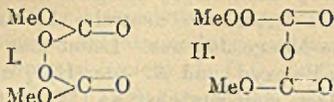
Bei Ggw. von nicht allzu großen Mengen H_2O_2 , also dann, wenn das molekulare Verhältnis von H_2O_2 -Additionsprodd. zu Percarbonat nicht größer ist als 2:1, werden die Eigenschaften beider nicht wesentlich verändert; Percarbonate lassen sich noch sicher erkennen. Die gleiche Rk. kann auch zur Unterscheidung echter Persulfate und Sulfate mit Krystall- H_2O_2 dienen; elektrolytisch gewonnene, echte Persulfate geben fast quantitative, die H_2O_2 -Anlagerungsprodd. aber nur geringe Jodausscheidung. Während die Jodausscheidung der echten Persulfate in neutraler und schwach alkal. Lsg. vollständig ist, scheidet das Sulfat mit Krystall- H_2O_2 auch in schwachsaurer Lsg. nur mit etwa dem fünften Teil seines aktiven O Jod aus; in schwach alkal. Lsg. ist die Jodausscheidung fast vollständig zu vernachlässigen. — Zur Unterscheidung von Persulfaten und H_2O_2 -Additionsprodd. läßt sich auch deren verschiedenes Verhalten gegen KMnO_4 benutzen, eine Rk., die bei den Percarbonaten wegen ihrer leichten Umwandlung versagt. Auch die Persulfate zeigen die gleiche Umlagerungserscheinung in H_2O_2 -Additionsprodd., wenn diese auch hier viel langsamer geht. Die Jodausscheidung ist eine den echten Peroxysalzen gemeinsame Eigentümlichkeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3589—95. 29/12. [28/11.] 1911. Stockholm. Vetenskapsakademiens Nobel-Institut.) JOST.

E. H. Riesenfeld und W. Man, *Isomere Percarbonate*. Alle bisher dargestellten Percarbonate lassen sich als Salze der drei Peroxykohlenensäuren, H_2CO_4 , H_2CO_5 u. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ auffassen. Von der *Monoperoxykohlenensäure*, H_2CO_4 , leiten sich die Na- und K-Salze (TANATAR) und das Rb-Salz (PELTNER) ab, die aber nicht als Percarbonate zu betrachten sind (vgl. vorsteh. Ref.). Die Salze von BAUER u. von WOLFFENSTEIN sind das saure u. neutrale Na-Salz dieser S. — Das K-Salz der *Monoperoxydikohlenensäure*, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$, wurde durch Elektrolyse (CONSTAM, HANSEN), das Na-Salz durch Einw. von CO_2 auf Na-Peroxyd (WOLFFENSTEIN) gewonnen. Um zu entscheiden, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Percarbonate identisch oder isomer sind, wurde zunächst untersucht, ob die Salze einheitliche Prodd. darstellen. — Na_2CO_4 u. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ wurden von WOLFFENSTEIN aus CO_2 u. Na-Superoxyd, Na_2CO_5 u. NaHCO_4 durch Einw. von CO_2 auf Natriumhydroperoxyd ($\text{NaO}\cdot\text{OH}$) erhalten. Es hat sich gezeigt, daß man auf beiden Wegen zu den gleichen Salzen gelangt, die sich nur durch 1 Mol. Krystallwasserstoffperoxyd unterscheiden. Man muß also die Formeln: $\text{Na}_2\text{CO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und 2NaHCO_4 durch $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ersetzen.

Bewiesen wird dies dadurch, daß man $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ leicht H_2O_2 entziehen u. es dadurch in NaC_2O_6 überführen und an $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ leicht H_2O_2 anlagern und es dadurch in $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ zurückverwandeln kann. Auch in neutraler KJ-Lsg. scheiden $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ die gleiche Menge Jod aus. Leitet man in das Gemisch von *Natriumhydroperoxyd* (aus Na-Peroxyd und A. oder H_2O_2 und Na-Alkoholat) und Na-Alkoholat CO_2 ein, so bildet sich zunächst $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$. Das H_2O_2 wird leicht abgespalten und reagiert von neuem mit Na-Alkoholat usf., bis nur noch H_2O_2 -freies Na-Percarbonat vorhanden ist. Den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Na-Hydroperoxyden dürfte gleiche Konstitution zukommen; sie zers. sich bei $40-50^\circ$, scheiden aus neutraler KJ-Lsg. kein Jod aus u. geben mit CO_2 die gleichen Percarbonate. — Bei der Darst. des Na-Percarbonats durch Einw. von CO_2 auf feuchtes Na-Peroxyd erhält man ein Salz der Zus.: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Da bei der Einw. dieses Salzes auf KJ-Lsg. etwa 50% des aktiven O jodausscheidend wirken, so könnte ihm die Formel: $\text{Na}_4\text{C}_4\text{O}_{11}, \text{H}_2\text{O}_2$ zukommen. Gewinnt man es in alkoh. Suspension, so ergibt sich ein fast wasserfreies Salz, welches 1 Mol. Krystallalkohol enthält. Beide Salze haben gleich viel peroxydischen O; in dem wasserhaltigen Salz kann also kein Krystall- H_2O_2 vorhanden sein. Fügt man bei der Darstellung dieses Salzes $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ Wasserstoffperoxyd hinzu, so erhält man $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$. Daß sich die beiden Salze nur durch 1 Mol. Krystall- H_2O_2 unterscheiden, zeigt ihr Verhalten gegen KJ-Lsg.; von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ scheiden etwa 50% des aktiven O Jod aus, von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ 25%. — Analog läßt sich auch beweisen, daß man den beiden Salzen, die man bei der Einw. von nur 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. Na-Peroxyd, bezw. 2 Mol. Na-Hydroperoxyd erhält, abgesehen von 1 Mol. Krystall- H_2O_2 , die gleiche Formel zuschreiben muß. Reine chemische Stoffe liegen in den Prodd. vor, denn ein Gemisch der Ausgangs- u. Endprodd., also von Na-Peroxyd und Na-Percarbonat, verhält sich gegen KJ-Lsg. anders als das Zwischenprod. Natriumperoxycarbonat. Dieses scheidet Jod aus, das Gemisch nicht. Das H_2O_2 -haltige Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$ gibt mit neutraler KJ-Lsg. nur halb soviel Jodausscheidung, wie das Salz ohne H_2O_2 .

Somit verringert sich die Zahl der peroxydischen O enthaltenden Carbonate, deren Existenz als sicher erwiesen gelten kann, auf folgende Gruppen: 1. Carbonate mit Krystall- H_2O_2 , z. B. $\text{Na}_2\text{CO}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$; 2. Monoperoxycarbonate, z. B. Na_2CO_4 ; 3. Percarbonate (Monoperoxydicarbonate), z. B. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Die Salze von 1. und 2. sind zum Teil einander isomer, und zwar zeigen sie eine Isomerieerscheinung, die man als Koordinationsisomerie bezeichnen kann. $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zeigen die gleiche stöchiometrische Zus., aber auch in Lsgg. ein verschiedenes chemisches Verhalten. — Eine andere Art von Isomerie zeigen die Percarbonate; man kann sie darstellen durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlsgg. u. durch Einw. von CO_2 auf Alkaliperoxyde. Die nach beiden Verf. gewonnenen Prodd. haben bei gleicher Zus. verschiedene chemische Eigenschaften. Bisher lag nur das elektrolytisch gewonnene K-Salz in reiner, krystallisierter Form vor; das entsprechende K-Salz durch Einw. von CO_2 auf Kaliumperoxyd wurde in folgender Weise gewonnen. Man leitete über Kalium einen Luftstrom u. erhitzte schließlich bis 300° ; das entstandene Prod. war ein Gemisch von K_2O_2 und K_2O_4 . Der titrimetrisch gefundene aktive O verhielt sich zu K wie 1 : 2. Dem *Kaliumtetroxyd* kommt demnach die Konstitutionsformel: $\text{K}_2\text{O}_2, \text{O}_2$ zu; die Zers. mit W. erfolgt nach $\text{K}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Die Darst. des $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ durch Einw. von CO_2 geschieht wie beim $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Von dem so gewonnenen Salz scheidet aus neutraler KJ-Lsg. nur etwa $\frac{1}{3}$ des aktiven O Jod aus, während bei dem elektrolytisch gewonnenen Prod. fast quantitative Ausscheidung erfolgt. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ gleicht also hierin dem Na-Salz. Die beiden Percarbonate zeigen nicht nur im festen Zustande, sondern auch in Lsgg. verschiedenes chemisches Verhalten. Ent-

weder kann es sich hier um Polymerie oder um Strukturisomerie handeln. Das Mol.-Gew. der beiden Salze ist nicht leicht festzustellen; doch dürfte die einfache Formel und die Annahme von Polymerie ausscheiden. Es bleibt also nur Strukturisomerie übrig. Den durch Elektrolyse bereiteten Salzen entsprechen (I.), während



den aus Alkaliperoxyden und CO_2 dargestellten Percarbonaten am besten (II.) zuzuschreiben ist. Durch diese Formulierung tritt die Analogie der Peroxysäuren des C mit denen des S deutlich hervor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3595—3605. 29/12. [23/11.] 1911. Stockholm. Vetenskapsakademiens NOBEL-Inst.) JOST.

R. H. Weber, *Die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydulsalze der Eisen-Gruppe*. Vf. berichtet zusammenfassend über seine magnetometrischen Messungen an den in der Überschrift genannten Salzsgg. (vgl. Ann. der Physik [4] 19. 1056; C. 1906. I. 1526). Die Verss. erstrecken sich auf *Chromchlorür*, *Chromchlorid*, *Manganphosphat*, *Kobaltisulfat*. Zum Vergleich werden außerdem die an anderen Salzen dieser Gruppe angestellten Messungen von LIEBKNECHT und WILLS herangezogen (Ann. der Physik [4] 1. 186; C. 1900. I. 583). Die Resultate werden tabelliert und mit den Forderungen der WEISSchen Magnetentheorie verglichen. (Ann. der Physik [4] 36. 624—46. 9/11. [27/8.] 1911.) SACKUR.

Pierre Weiss und O. Bloch, *Über die Magnetisierung des Nickels, des Kobalts und der Nickelkobaltlegierungen*. Die Untersuchung der *Nickelkobaltlegierungen* ergab analoge Resultate, wie sie für die *Eisennickellegierungen* erhalten wurden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 688; C. 1911. I. 1482). Aus der Kurve für die in Grammagneton ausgedrückten Atommomente (ein Grammagneton = 1123,5) ergeben sich für das reine *Nickel* die schon früher erhaltenen drei Magnetonen. Beim *Kobalt* konnte die Messung wegen seiner großen magnetischen Härte, die eine Sättigung nicht erhalten läßt, nicht ausgeführt werden; dasselbe gilt für die Legierungen mit 80 und 90% Kobalt. Dagegen lassen die Atommomente der Legierungen mit weniger Kobalt deutlich die lineare Änderung mit der Zentesimalzusammensetzung erkennen. Verlängert man die hier erhaltene Gerade bis zum reinen Kobalt, so findet man für dieses neun (8,94) Magnetonen. Trägt man die Sättigungsmagnetisierungen bei Temp., die $\frac{3}{4}$ der Curiepunkte entsprechen, auf, so erhält man eine Kurve von geradlinigem Charakter, die mit dem Gesetz der korrespondierenden magnetischen Zustände übereinstimmt. Die graphische Darstellung der Curiekonstanten der Legierungen ist eine Gerade. Aus der direkten Best. der Curiekonstanten für die reinen Metalle u. aus einer zweiten indirekten Best. läßt sich die Zahl der Magnetonen der Metalle in dem Zustand, indem sie sich oberhalb der Curiepunkte befinden, ableiten; für Ni ergaben sich 8, für Kobalt 15 Magnetonen. (C. r. d. l'Acad. 155. 941—43. [13/11*.] 1911.)

BUGGE.

André Lancien, *Über einige neue Uranyldoppelnitrate*. *Uranicadmiumnitrat*, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Man dampft eine wss. Lsg. von 11,75 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ u. eine zweite von 19,70 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ miteinander auf dem Wasserbade ein, bis sich nitrose Dämpfe entw., nimmt die M. in HNO_3 auf, erhitzt zum Sieden und läßt erkalten. Gelbe Nadeln, l. in W. u. SS., unl. in A. u. Alkalilauge, l. in konz. wss. KCN-Lsg., verliert im Vakuum über H_2SO_4 10 Mol., bei 100° 22 Mol., bei 125° das gesamte W., zers. sich in der Hitze. — *Uraninickelnitrat*, $3\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Man löst 28 g U_3O_8 u. 7,90 g Ni_2O_3 in HNO_3 , dampft die Lsg. bis zum dicken Brei ein, nimmt den Rückstand in W. auf, konz. die Lsg. u. läßt krystalli-

sieren. Grünlichgelbe Nadeln, l. in W. u. SS., unl. in Alkalilauge, l. in konz. wss. KCN-Lsg., zers. sich in der Hitze. — *Uranirhodiumnitrat*, $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Rh}_2(\text{NO}_3)_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Man löst 3,40 g zwischen Filtrierpapier getrocknetes Rhodiumhydrat u. 6,10 g Uranhydrat in HNO_3 , konz. u. läßt krystallisieren. Orange gelbe Blättchen, ll. in W. u. SS., unl. in Alkalilauge, verliert im Vakuum 5 Mol., bei 125° das gesamte W., zers. sich in der Hitze. — Die Radioaktivität des Cadmiumdoppelnitrats beträgt 0,16, diejenige des Nickeldoppelnitrats 0,21, diejenige des Rhodiumdoppelnitrats 0,30, bezogen auf diejenige von 3 g schwarzem Uranoxyd als Einheit. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 213—16.) DÜSTERBEHN.

André Debierne, *Radioaktivität*. Zusammenfassender Bericht über das Gebiet der *radioaktiven Erscheinungen*; abgefaßt gelegentlich des zwanzigjährigen Jubiläums der Clark University, Worcester, Mass. — Zur Frage der Umwandlung der Elemente unter der Wrkg. radioaktiver Energie bemerkt der Vf., daß die von CAMERON u. RAMSAY beobachteten Fälle von angeblicher Transformation bisher unbestätigt geblieben sind. Auch der Vf. konnte bei der Einw. von *Radiumemanation* auf Wasser unter den entwickelten Gasen Neon nicht nachweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1388—1402. August. [1/7.] 1911.) BUGGE.

E. Priwoznik, *Behelfe zur vollständigen Fällung des Goldes*. Der Vf. gibt eine Übersicht über die Methoden zur Fällung des Goldes durch reduzierende Substanzen. Seine Verss. haben ergeben, daß *Ammoniumsalze* die Fällung vollständig verhindern, ferner, daß die Fällung aus einer 5%ig., durch Abdampfen möglichst entsäuerter Lsg. von Goldchloridhydrochlor durch feste *Oxalsäure* im Überschuß, ohne vorherigen Zusatz von Alkalicarbonat, selbst nach längerem Kochen nicht vollkommen war. Bei Verwendung von festem, oxalsaurem Kalium war die vollständige Fällung von metallischem Gold erreichbar beim Erwärmen, besonders wenn die Goldlsg. vorher mit Na_2CO_3 neutralisiert worden war.

Weiter wurde das Verhalten des *Glycerins gegen Goldlsgg.* untersucht. Gold wird durch Glycerin entweder in krystallinischer oder in amorpher Form unter gewissen Umständen auch gar nicht gefällt. Krystallinisch erhält man es aus saurer, amorph aus alkalischer Lsg. In Lsgg. von Goldchlorid, die HNO_3 oder HCl enthalten, findet die Fällung entweder unvollständig oder gar nicht statt. Auch in schwach saurer Lsg. von krystallisiertem Kaliumgoldchlorid wurde durch Glycerin keine Fällung bewirkt. Leicht und vollkommen wird es auf folgende Weise gefällt: 300 ccm Glycerin (spez. Gew. 1,27) werden mit derselben Menge W. und 400 ccm einer ziemlich konz. Lsg. von Na_2CO_3 versetzt, und diese Mischung wird zum Kochen erwärmt. Die nicht erwärmte Goldchloridlsg., welche 50 g Gold in 1000 ccm enthält und mit Na_2CO_3 bis zur alkal. Rk. versetzt worden ist, wird in kleinen Portionen dem Gemisch zugefügt. Unter heftigem Aufbrausen wird die Fl. tief schwarz. Allmählich verschwindet die Farbe und das ausgeschiedene Gold erscheint in Form einer dunkelbraunen, glanzlosen, schwammartigen M. Durch längeres Kochen und Dekantation mit heißem W. wird der Goldschwamm braun-gelb und durch schwaches Erhitzen nach dem Trocknen geht er in den Zustand des gewöhnlichen Goldes über.

Anschließend an diese Verss. weist der Vf. auf die Eigenschaft des Glycerins hin, außer auf Goldsalze auch auf Salze anderer Metalle reduzierend einzuwirken. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 639—41. 25/11. 1911.) JUNG.

F. A. Schulze, *Die Wärmeleitfähigkeit einiger Reihen von Edelmetallegerungen*. Eine Modifikation der Methode von KOHLRAUSCH gestattete dem Vf., Wärmeleitfähigkeiten (λ) im Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit (k) mit sehr ge-

ringen Substanzmengen zu bestimmen. Aus den Werten von $\frac{\lambda}{k}$ für 25° sind mit Hilfe der k -Werte von GEIBEL die absol. Werte von λ bestimmt. Untersucht wurden Legierungen von *Palladium* u. *Silber*, *Palladium* u. *Gold*, *Palladium* und *Platin*, *Platin* u. *Gold*, *Platin* u. *Silber*. Die Resultate sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. Das Gesetz von WIEDEMANN-FRANZ ist annähernd erfüllt. Die Abweichungen erfolgen in dem für Legierungen mit Mischkrystallen typischen Sinne, daß die Wärmeleitfähigkeit bei Zusätzen nicht in demselben Grade verringert wird wie die elektrische Leitfähigkeit. (Physikal. Ztschr. 12. 1028—31. 15/11. [Sept.] 1911. Marburg a. L. Karlsruhe, Naturforscherversammlung.) BYK.

Organische Chemie.

Chemische Fabrik Flörsheim, H. Noerdlinger, Neues aus der Acetylenreihe. Es werden *Acetylenhomologe* beschrieben. Zur Darst. von Dialkylacetylenen wird im allgemeinen das monoalkylierte Acetylen mit alkoh. KOH auf 170° erwärmt. Dabei entstehen stets die isomeren Methylalkylacetylene. Durch Erhitzen mit metallischem Na erfolgt leicht ihre Rückbildung zum einfach alkylierten Acetylen. Sehr reaktionsfähig sind die *Monoalkylabkömmlinge*. Es werden kurz die Glieder C₇ bis C₁₁ beschrieben: *Heptin* (*Oenanthin*, *n-Amylacetylen*), CH₃·(CH₂)₄·C : CH; farblose, intensiv riechende, in W. unl. Fl.; Kp₇₄₅ 108—110°; Kp₁₀ 26°; D.¹⁵ 0,7546; D.²⁰ 0,7470; der Erstarrungspunkt liegt unter -70°. — *Octin* (*n-Hexylacetylen*), CH₃·(CH₂)₅·C : CH; farblose, intensiv riechende Fl.; Kp₇₄₅ 130—132°; Kp₈ 31°; D.¹⁵ 0,7680; der Erstarrungspunkt liegt unter -70°. — *Nonin* (*n-Heptylacetylen*), CH₃·(CH₂)₆·C : CH; farblose, intensiv riechende Fl.; Kp₇₄₅ 160°; Kp₈ 51°; F. -65° (Schuppen); D.¹⁵ 0,7799. — *Decin* (*n-Octylacetylen*), CH₃·(CH₂)₇·C : CH; farblose, intensiv riechende Fl., Kp₇₄₅ 181—182°; Kp₁₀ 69—70°; F. -36°; D.¹⁵ 0,7924. — *Undecin* (*n-Nonylacetylen*), CH₃·(CH₂)₈·C : CH; farblose, intensiv riechende Fl.; Kp₇₄₅ 202—204°; Kp₈ 91°; F. -33° (Schuppen); D.¹⁵ 0,8024. — Die fünf Verbb. sind wasserhell, in W. fast vollkommen unl., dagegen l. in den üblichen organischen Solvenzien, zeigen starkes Lichtbrechungsvermögen und einen charakteristischen Geruch; Octin u. Nonin ähneln im Geruch dem Heptin, das Decin dem Undecin. Wie Acetylen geben sie mit ammoniakal. CuCl-Lsg. gelbe, mit ammoniakal. Silberlsg. weiße Ndd. Ebenso vereinigen sie sich mit Na zu sehr reaktionsfähigen Natriumverbb. (Kleine Mitteil. d. Chem. Fabr. Flörsheim. Nr. 37. November 1911.)

BLOCH.

Thomas Percy Hilditch, Intramolekulare Umlagerungen aliphatischer Sulfoxyde. Der Sauerstoff der Thionylgruppe in den *o*-Sulfoxyden des Diphenylamins und Diphenylmethans löst sich leicht vom Schwefel und wandert zu einem anderen Teil des Moleküls hin. Der Mechanismus dieser Veränderungen besteht in einer intermediären B. von Thioniumderivaten (vgl. HILDITCH, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 99. 145; C. 1911. I. 1213). Der Vf. hebt die Ähnlichkeit dieser Veränderung mit der Ketoenolautomerie hervor. Er behandelte nun aliphatische Sulfoxyde mit Reagenzien wie alkoh. HCl. Vollzüge sich die Rk. wie beim Diphenyl-*o*-sulfoxyd, so müßte das Endprod. das Chlorid einer ungesättigten Sulfonylbase R·CH : S(Cl)·R vorstellen, welches als unbeständig einen hydrolytischen Zerfall in Aldehyd, R·CHO, u. Mercaptan, R·SH, u. HCl erleiden würde. Solche Zerss. sind schon mehrfach beobachtet worden (vgl. SMYTHE, Journ. Chem. Soc. London 95. 349; PUMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2282; 43. 1401; C. 1909. I. 1650; II. 431; 1910. II. 151). Da aber für die Umwandlung einer Sulfonylform in Sulfoxyd, R·CH₂·SO·R' ⇌ R·CH : S(OH)·R', noch kein Beweis erbracht

worden ist, so ziehen HILDITCH u. SMILES vor, abweichend von PUMMERER den Prozeß als durchgreifende Isomerisation u. nicht nur als einen Fall von dynamischer Isomerie aufzufassen. — Das intermediär entstehende Thioniumderivat konnte bei keiner der untersuchten Verb., *Diisoamylsulfoxyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, sowie Thionyl-diessigsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gefaßt werden. Die Endprodd. waren Gemische der entsprechenden Aldehyde und Mercaptane, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH} + \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CHO}$, bzw. $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH} + \text{CHO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Es erscheint möglich, daß sich bei Anwendung von Essigsäureanhydrid statt alkoh. HCl zunächst Acetyloxidervative vom Typus $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ bilden. — Ein tertiäres aliphatisches Sulfoxyd, die α -Thionyl-diisobuttersäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, blieb bei der Einw. von alkoh. HCl unverändert. Dadurch gewinnt die Auffassung an Wahrscheinlichkeit, daß die angegebene Umwandlung an das Vorhandensein eines beweglichen H-Atoms in der dem Sulfoxydrest benachbarten Gruppe gebunden ist.

Experimentelles. *Diisoamylsulfoxyd*; aus Diisoamylsulfid in k. Aceton u. H_2O_2 ; F. 38—40°; gibt mit alkoh. HCl Isovaleraldehyd, Isoamylmercaptan (charakterisiert als Chlormercuriderivat), sowie *Diisoamyldisulfid* (Mercurijodidverb., $[\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{S}]_2\text{HgJ}_2$, unbeständige hellgelbe Krystallmasse, F. 85°). — *Thionyl-diessigsäure*; gibt mit alkoh. HCl Thioglykolsäure und Glyoxylsäure (nachgewiesen als Bariumoxalat). — α -Thionyl-diisobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$; aus α -Bromisobuttersäureester und Na_2S entsteht nach LOVEN α -Thiodiisobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, die in Acetonlsg. mit H_2O_2 in die Thionylsäure übergeht; letztere bildet weiße Täfelchen (aus A.) vom F. 186°. — Die Reindarst. von α -Thionyl-dipropionsäure u. Diisopropylsulfoxyd gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3583—89. 29/11. [15/11.] 1911. Org. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Iwan Ostromysslenski, *Über eine neue sehr empfindliche Farbenreaktion auf Äthylenbindungen, bezw. auf tautomere Formen*. Als ein sehr empfindliches Reagens auf Äthylenbindungen hat sich *Tetranitromethan* erwiesen, das mit der Lsg. einer derartigen Substanz sofort gelbe, orange oder bräunliche Färbungen gibt. Die zu prüfende Lsg. muß neutral oder sauer reagieren. Ähnlich, aber weniger intensiv reagiert *Dibromdinitromethan*, noch weniger deutlich *Nitroform*, während aliphatische Mononitroverb. keine Färbung geben. Nitroverb. geben mit Tetranitromethan keine Färbung. Auch Carbonsäuren mit Äthylenbindungen versagen oft. Auch als Reagens auf Enolverb. ist Tetranitromethan brauchbar. Tetranitromethan ist ein schwaches Oxydationsmittel. Hydrochinon führt es in Chinhydron über; mit Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff liefert es Krystallviolett. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 489—95. 21/10. 1911. Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)
POSNER.

Iwan Ostromysslenski, *Über die Nitroalkylate*. Die aus Äthylenverb. mit aliphatischen Nitroverb. entstehenden Färbungen gehören offenbar entsprechenden Additionsprodd. an, die den sogen. „Pikraten“ analog sind. Für diese Verb. schlägt Vf. den Namen „Nitroalkylate“ (z. B. Tetranitromethanat, Bromdinitrobutanat usw.) vor. Am beständigsten sind die Tetranitromethanate der aromatischen polycyclischen KW-stoffe. Sie können zum Teil aus den verd. alkoh. Lsgg. mit W. ausgefüllt werden. So gibt *Tetranitromethan* mit *Pyren* blutrote Blättchen, mit *Acenaphthen* intensiv blutrote Nadelchen, mit *Naphthalin* gelblichrote Flocken usw. Die Analyse des Acenaphthentetranitromethanats gab keine bestimmten Resultate. Beim Umkrystallisieren aus A. erhält man die KW-stoffe zurück. In verd. Lsgg. sind die Tetranitromethanate fast vollständig in die Komponenten gespalten. Für die Struktur der Nitroalkylase können nur „ozonid“artige Formeln in Betracht

kommen, d. h. die Nitroverb. lagern sich an Äthylene entweder mit den Sauerstoffatomen, oder mit einem Sauerstoff- u. einem Stickstoffatom der Nitrogruppe an.

1,3,5-Trinitrobenzenat der Anthranilsäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H, C_6H_3(NO_2)_3$. Aus den Komponenten in alkoh. Lsg. Orangegelbe Nadelchen. F. 186—187°. — *1,3,5-Trinitrobenzenat des Aminoazobenzols*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5, C_6H_3(NO_2)_3$. Orangefarbige, braunstichige Blättchen. F. 156—157°. — *1,3,5-Trinitrobenzenat des Phenylhydrazins*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2, C_6H_3(NO_2)_3$. Orangefarbige, rotstichige Nadelchen. — *1,3-Dinitrobenzenat des Anilins*, $C_6H_4(NO_2)_2, C_6H_5NH_2$. Rubinrote Prismen. Zerfällt beim Stehen. — *1,3,6,8-(β)-Tetranitronaphthalinat des Fluorens*, $C_{13}H_{10}, 2C_{10}H_4(NO_2)_4$. Bräunlichgelbe Nadelchen. F. 154—155°. — *p-Oxynitrobenzenat des Anilins*, $C_6H_4(OH)NO_2, C_6H_5NH_2$. Hellgelbe Prismen. F. 41—42°. — *Nitrobenzenat des Anilins*, $C_6H_5NO_2, C_6H_5NH_2$. Rotgefärbt. Läßt sich nicht isolieren. Die Zus. wurde spektrometrisch ermittelt.

Eine Übersicht der molekularen Verbindungsverhältnisse zeigt, daß alle diejenigen Grundkörper, die sich mit 2 Mol. Nitroverb. vereinigen, symmetrisch konstituiert sind. Vf. schließt hieraus, „daß die Nitroverb. nicht mit dem ganzen Komplex der betreffenden Äthylenmoleküle verknüpft sind, sondern mit einem bestimmten Teile dieser letzteren (mittels Äthylenbindung)“. Bei der Umsetzung mit aromatischen Aminen lagern sich die Nitroverb. meist an die Phenylreste, also an die Äthylenbindungen des Benzolkernes, nicht aber an das Stickstoffatom der basischen Gruppe an. Die Best. der Anzahl der aktiven Wasserstoffatome (mittels CH_3MgJ) in einigen der oben beschriebenen Nitroalkylate ergab normale Resultate und zeigt, daß die NH_2 -, NH -Gruppen u. dgl. im Molekül der Nitroalkylate ohne tiefgehende Veränderung bleiben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 495—506. 21/10. 1911. Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

POSNER.

John Edwin Mackenzie, *Über Methyläthylammoniumchloride*. Zum Studium der toxischen Wrkg. der sukzessiven Substitution der Methylgruppen in $(CH_3)_4NCl$ durch Äthylgruppen hat Vf. die betreffenden Verb. in reinem Zustande dargestellt. — *Trimethyläthylammoniumchlorid*. Aus Trimethylamin und Äthylchlorid. Zerfließliche M. — $[(CH_3)_3C_2H_5N]_2PtCl_6$. Krystalle. — *Dimethyldiäthylammoniumchlorid*. Aus Dimethylamin und Äthylchlorid. — $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2N]_2PtCl_6$. Orangefarbige Prismen. — *Methyltriäthylammoniumchlorid*. Aus Triäthylamin u. Methylchlorid. — $[CH_3(C_2H_5)_3N]_2PtCl_6$. Außerdem wurde die Leitfähigkeit des *Diäthylammoniumchlorids* bestimmt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 549—54. 21/10. 1911. Edinburgh. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Wilhelm Traube, *Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylen-diaminlösungen*. Die Löslichkeit des *Kupferhydroxyds* in wss. Lsgg. primärer, aliphatischer Amine ist noch geringer als in Ammoniak, z. B. lösen 100 ccm einer 33%ig. wss. Methylaminlsg. 0,86 g Kupferhydrat, einer 33%ig. Äthylaminlsg. 0,59 g; in den Lsgg. sekundärer aliphatischer Amine, z. B. in Dimethylaminlsg. ist es überhaupt unl. — Nach diesen geringen Löslichkeiten ist es um so überraschender, daß die wss. Lsgg. der *aliph. 1,2-Diamine* ausgezeichnete *Lösungsmittel für Kupferhydrat* sind, mit denen Lsgg. gewonnen werden können, die 14% und mehr des Metallhydroxyds enthalten. Die von lebhafter Wärmetw. begleitete Auflösung erfolgt stets in dem gleichen molekularen Verhältnis, auf 2 Mol. Diamin wird 1 Mol. Cu aufgenommen; danach dürfte z. B. in einer Äthylen-diaminlsg. ein *Cupriäthylen-diaminhydroxyd* $[Cu(C_2H_5N_2)_2](OH)_2$ vorhanden sein, das als solches aber nicht isoliert werden konnte, da sich die Lsgg. beim Eindampfen zers. Die Löslichkeit des Kupferhydrats in wss. Lsgg. der Homologen des Äthylen-diamins, z. B. des Propylendiamins entspricht denselben Verhältnissen.

Die dunkelblaugefärbte Kupferoxydäthylendiaminlösung besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, Cellulose aufzulösen, die man zur Auflösung zweckmäßig erst mit der Diaminlsg. durchtränkt und dann mit Kupferhydroxyd versetzt. Schon eine 6%ig. Lsg. löst beträchtliche Mengen Cellulose auf, während der Prozentgehalt an Ammoniak in der SCHWEIZER'SCHEN Lsg. ein viel höherer sein muß. Aus den Lsgg. in Kupferoxydäthylendiamin wird die Cellulose durch SS., Alkalien, ev. unter Zusatz von Zucker etc. wieder gefällt. Die Kupferhydratäthylendiaminlsg. scheidet beim längeren Stehen kleine Mengen Kupferoxydul ab und ist, wie ähnliche komplexe Cu-Verbb. imstande, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

Gleich dem Kupferhydroxyd werden auch die Hydrate des Ni, Co, Zn, Cd, sowie die Oxyde des Ag und Hg von Alkylendiaminlsgg. aufgelöst. In den näher unters. Lsgg. des Ni, Zn und Ag liegen offenbar Verbb. $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_6](\text{OH})_2$ und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{OH}$ vor. Beim Ni erhält man je nach der Konzentration der Diaminlsgg. klare, helle oder tief dunkelviolett gefärbte Lsgg., beim Zn farblose Lsgg. — Die Silberlsgg. wurden durch Schütteln von wss. Äthylendiaminhydratlsgg. mit überschüssigem, reinem Silberoxyd gewonnen, die Ni- und Zn-Lsgg. durch Schütteln der reinen Metalle mit Äthylendiaminlsgg. in einer CO_2 -freien Sauerstoffatmosphäre; Ni-Lsgg. wurden auch noch auf andere Weise unter Verwendung von Nickelhydroxyd (vgl. Original) dargestellt; es konnten leicht Lsgg. erhalten werden, die mehr als 6% Nickelhydrat enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3319—24. 25/11. [13/11.] 1911. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Ernyst Graham Laws und Nevil Vincent Sidgwick, *Isomere Acetaldehydphenylhydrazone*. Die Unters. bestätigen in allem Wesentlichen die Resultate LOCKEMANN'S und LIESCHES (LIEBIG'S Ann. 342. 14; C. 1905. II. 1244); neben dem Phenylhydrazon zeigt auch das *Acetaldehyd-p-tolylhydrazon* dieselbe Isomerie, die jedoch am p-Brom- und p-Nitrophenylhydrazon nicht beobachtet werden konnte. — Das *Acetaldehydphenylhydrazon* wird am besten in wss.-alkoh. Lsg. der Komponenten dargestellt, wobei ganz reines Phenylhydrazin zu verwenden ist. Die α -Form krystallisiert aus alkal. A., F. 98°, die β -Form am besten aus 75%ig. A., der mit wenigen Tropfen verd. HCl versetzt ist, F. 56°; durch diese Krystallisationen können auch die wechselseitigen Transformationen ausgeführt werden. Im Schmelzfluß scheinen beide Formen beständig zu sein, so lange keine Zers. eintritt. Nach der Schmelzpunktskurve bilden beide Formen eine stetige Reihe von Mischkrystallen, die kristallographisch untereinander und von den reinen Formen nicht zu unterscheiden sind, wie auch jede Form die Krystallisation der anderen aus deren übersättigten Lsgg. auszulösen vermag. In neutralen Lsgg. stellen sich Gleichgewichtsgemische ein, deren FF. ein wenig mit dem Lösungsmittel variieren; aus W. erhält man F. 80—81°, den man auch nach der Dest. mit Wasserdampf findet; dieses Gemisch ist E. FISCHER'S dritte Varietät. Bei der Dest. unter vermindertem Druck ist ebenfalls in gewissem Maße eine Trennung der beiden Formen möglich; die β -Form sd. unverändert bei Kp_{20} 133—136°; für die α -Form ist Kp_{20} 236—237°. Beide Formen dürften stereoisomer sein. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2085—93. November 1911. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.)

FRANZ.

Julius Tafel, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion von Ketonen*. (Mit Wilhelm Schepss.) Die glatte Reduktion des Isoamylmethylketons zu Isoheptan in H_2SO_4 -Lsg. an Cadmiumkathoden (TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3146; C. 1909. II. 1211) hat den Vf. veranlaßt, die Reduktion des *Acetons* am gleichen Kathodenmaterial zu untersuchen. Das Hauptergebnis ist, daß dieses Keton an Cadmiumkathoden schon bei Zimmertemp. und mäßigem Stromaufwand fast voll-

ständig zu *Propan* reduziert wird; unter gleichen Bedingungen tritt eine Reduktion von Isopropylalkohol auch nicht spurenweise ein. Außer *Propan* ließen sich andere gasförmige Prodd. (Propylen, Hexan) nicht nachweisen. Die von TAFEL u. SCHMITZ (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 280; C. 1902. I. 1388) ausgeführte Reduktion des Acetons in H_2SO_4 -Lsg. an Quecksilberkathoden wurde wiederholt u. ergab abweichend von den früheren Befunden, daß der tatsächliche Wasserstoffverbrauch wesentlich höher ist, als seinerzeit angenommen wurde, und das Aceton bei niedriger Temp. und mäßigem Stromaufwand zum erheblichen Teil zu *Propan*, zum übrigen Teil in der Hauptsache zu *Isopropylalkohol* reduziert wird. Auch an Bleikathoden wird in saurer Lsg. ein beträchtlicher Teil des Acetons in *Propan* übergeführt. *Methyläthylketon* wird an Cadmium in saurer Lsg. unter den beim Aceton angewandten Bedingungen sehr weitgehend zu Butan reduziert, dagegen bleibt beim *Methylisoamylketon* unter diesen Bedingungen die Kohlenwasserstoffbildung weit hinter der unter forcierten Stromverhältnissen erhaltenen zurück, so daß also die letzteren für die vollständige Reduktion höherer Ketone nicht zu entbehren sind. In schwach alkal. Lsg. (in Ggw. von Na-Acetat) wird aus Aceton an Cadmium kein oder nur sehr wenig *Propan* gebildet. — Die Elektrolyse an festen Kathoden (Cd u. Pb) erfolgt in dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2217; C. 1900. II. 411) beschriebenen geschlossenen Apparat. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus 2 g Keton, die mit 30%ig. H_2SO_4 auf 20 cem gebracht werden. Als Anode dient ein Bleibecker, als Anodenflüssigkeit 30%ig. H_2SO_4 . Die Verss. werden mit 2,5 Amp. bei 17—21° durchgeführt. Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf werden die Kurven des scheinbaren Wasserstoffverbrauchs bestimmt. Die Prüfung der Gase auf ihren Gehalt an KW-stoffen geschieht nach den Methoden der technischen Gasanalyse. Bei den Verss. mit Aceton steigt der scheinbare Nutzeffekt bei Benutzung von Cadmiumelektroden allmählich auf ein Maximum, das einige Zeit erhalten bleibt, und fällt dann ab. Im Gegensatz hierzu zeigt sich an glatten und präparierten Bleikathoden der Maximalnutzeffekt zu Beginn der Reduktion; das gleiche gilt für Quecksilberkathoden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 972—76. 15/11. [13/10.] 1911. Würzburg. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

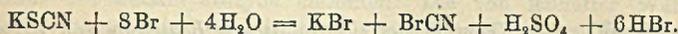
J. Bougault und C. Charaux, *Über die Lactarinsäure, eine aus einigen Pilzen der Gattung Lactarius gewonnene Ketostearinsäure.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 489—92. 1/12. 1911. — C. 1912. I. 23.)

DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Cystin und Cystinurie.* Zusammenfassende Abhandlung. (Journ. Pharm. et Chem. [7] 4. 397—408. 1/11. 1911.)

BLOCH.

W. König, *Über die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wässriger Lösung.* (Vgl. LIEBIG, POGG. Ann. 15. 545; GOLDBERG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 41. 465; 64. 166. 439; C. 1901. I. 563; II. 199. 984; 1902. I. 113.) Läßt man die Umsetzung von Rhodaniden mit Brom in wss. Lsg. (letzterer werden etwa 10% KBr zur Verminderung der Tension des Br beigefügt) derart verlaufen, daß von Anfang an Brom stets in Überschuß bleibt, so bildet sich *Bromcyan*, u. zwar absolut scharf im Sinne folgender Gleichung:



Zur Best. des *Bromcyans* wurde es in das Bromhydrat des Glutaconaldehyddianilids (Journ. f. prakt. Ch. [2] 69. 123; C. 1904. I. 814) übergeführt. — Die Einw. von Br auf Rhodansalze kann sich nach verschiedenen Richtungen hin für die Maßanalyse als nutzbringend erweisen; insbesondere könnte 1. der Gehalt einer Lsg. an freiem Br entweder a) mit einer eingestellten Rhodanidlg. oder b) mit

$\frac{1}{1}$ -n. KOH bestimmt werden; 2. eine Rhodanidlag. ließe sich anstatt mit AgNO_3 entweder mit einer Bromlsg. von bekanntem Gehalt oder mit $\frac{1}{1}$ -n. KOH einstellen. — Freies Chlor setzt sich in ganz analoger Weise um, während freies Jod mit Rhodansalzen in wss. Lsg. nicht zu reagieren vermag. Daher wird die Rk. vielleicht auch zur quantitativen Best. von freiem Brom neben freiem Jod verwendet werden können. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 558–60. [24/10. 1911.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule Dresden.)

BLOCH.

Clarence E. May, *Die Zersetzung der Harnsäure mittels verdünnter Natriumhydroxydlösungen*. Vf. hat seine frühere Arbeit (vgl. STEVENS und MAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 434; C. 1911. I. 1121) über die Einw. von alkal. Reagenzien auf Harnsäure fortgesetzt, und zwar ist die Einw. von $\text{Na}(\text{OH})$ mit u. ohne Ggw. von NaCl studiert. Acht Serien von Unterss. sind angestellt. NH_3 wird leicht in fast allen Verss. übereinstimmenden Resultaten erhalten; die Menge ist unabhängig von der Anwesenheit oder Abwesenheit von NaCl . Bei der Unters. von Mg-NH_4 -Phosphat enthaltendem Urin ist NaOH stets der Verwendung von Na_2CO_3 zur Zers. vorzuziehen (cf. STEEL, Journ. of Biol. Chem. 8. 365; C. 1911. I. 588 und FOLIN, Journ. of Biol. Chem. 8. 497; C. 1911. I. 925). (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1783–87. Nov. [13/9.] 1911. Blomington, Ind., Univ. of Indiana.) STEINHORST.

K. Auwers, *Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen*. Vf. betont, daß er mit manchen in der kürzlich von EISENLOHR (S. 23) veröffentlichten Arbeit geäußerten Ansichten nicht einverstanden sei. Außerdem habe EISENLOHR, zweifellos ohne Absicht, nicht genügend betont, daß schon BRÜHL Hydroxyl- und Aminogruppen als ungesättigte Radikale aufgefaßt und die optische Wrkg. der Konjugation von Nebenvalenzen mit Doppelbindungen erkannt hatte. Sachlich wendet sich Vf. zunächst gegen die Ansicht EISENLOHRs, daß eine Konjugation von Doppelbindungen mit Nebenvalenzen in optischer Beziehung nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ etwas anderes sein soll, wie ein konjugiertes System von Doppelbindungen allein. Die optische Depression kann nicht als spezifisch für Konjugation von Doppelbindungen u. Nebenvalenzen bezeichnet werden. Das von EISENLOHR als Beweis herangezogene Verhalten des α -Chlorcrotonsäureesters ist noch nicht sicher genug erforscht. Außerdem wendet sich Vf. aber auch dagegen, daß EISENLOHR die Möglichkeit einer Störung durch das Chloratom in Abrede stellt, die nach Ansicht des Vfs. nicht nur nicht ausgeschlossen, sondern sogar wahrscheinlich ist. Auch das von EISENLOHR zugunsten seiner Theorie herangezogene optische Verhalten der SS. und Ester ist durchaus verständlich, ohne daß man den Nebenvalenzen eine spektrochemische Wirksamkeit zuschreiben müßte, die dem Wesen nach verschieden wäre von der Wirkung gewöhnlicher Doppelbindungen. Für besonders bedenklich hält Vf. die Nutzenanwendung der EISENLOHRschen Theorie zur Erklärung der optischen Depression gewisser heterocyclischer Verbb. Daß z. B. der von EISENLOHR vermutete Einfluß der Nebenvalenzen des Ringsauerstoffs in Wirklichkeit nicht besteht, zeigt das normale optische Verhalten des Pyrons.

Aber auch das chemische Verhalten jener heterocyclischen Verbb. spricht gegen die Annahme von freien Valenzen oder von Nebenvalenzen, die sich auch chemisch betätigen müßten. Soweit zurzeit eine Erklärung überhaupt möglich ist, geben nach Ansicht des Vfs. die Formeln mit zentrischen Valenzen die beste Erklärung auch für das spektrochemische Verhalten der heterocyclischen Verbb., weil sie den aromatischen Charakter dieser Verbb. zum Ausdruck bringen. So wird auch die von EISENLOHR als merkwürdig hervorgehobene Tatsache, daß störende Substituenten die Depression beispielsweise der Furanderivate vermindern, ver-

ständig, ohne daß man mit ihm „ganz besondere Beziehungen zwischen den Äthylenbindungen u. Nebenvalenzen“ anzunehmen braucht. Hierauf geht Vf. im Original näher ein und hat zum Beweise die Konstanten des *Brenzschleimsäuremethylesters* neu bestimmt: Kp. 168°, D.²⁰, 1,1682, n_D = 1,48468, EZ. für α +0,61, für _D +0,66, für γ-α +46%. — Zum Schluß betont Vf. kurz die Wichtigkeit der genaueren optischen Unters. des von WILLSTÄTTER u. WASER (siehe untenstehendes Referat) beschriebenen Cyclooctatetraens. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3679—92. 29/12. [12/12.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

N. Zelinsky und M. Ujedinow, *Über 1,2-Dimethyltrimethylen. Hydracetylaceton*, CH₃·CH(OH)·CH₂·CO·CH₃. Darst. Aus Acetaldehyd, Aceton und Cyankalium bei -13 bis -15°, Kp.₁₂ 62—64°. — *2,4-Pentandiol*, C₅H₁₂O₂ = CH₃·CH(OH)·CH₂·CH(OH)·CH₃. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Dicke, farblose Fl., Kp.₁₃ 97—98°, Kp.₇₅₀ 197,5—198,5°, ll. in W., wl. in reinem Ä., D.²⁰, 0,9635, n_D²⁰ = 1,4349. — *2,4-Dibrompentan*, C₅H₁₀Br₂ = CH₃·CHBr·CH₂·CHBr·CH₃. Aus vorstehender Verb. mit Phosphortribromid, Kp.₁₃ 60°, D.²⁰, 1,6659, n_D²⁰ = 1,4987. Liefert mit Zinkstaub u. A. *1,2-Dimethyltrimethylen*, C₆H₁₀ (Konstitution nebenstehend), Kp. 32—33°, D.²⁰, 0,6806, n_D²⁰ = 1,3763. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 543—48. 21/10. 1911. Moskau. Lab. f. org. Ch. d. Univ.) POSNER.

Richard Willstätter und Ernst Waser, *Über Cyclooctatetraen*. (Fünfte Mitteilung zur Kenntnis der Cyclooctanreihe; IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1176; vgl. auch WILLSTÄTTER, VERAGUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1984; C. 1910. I. 1874; 1905. II. 126). Abbau des Pseudopelletierins zum Cyclooctatrien und Cyclooctatetraen. Bei der erschöpfenden Methylierung in der Reihe des Pseudopelletierins (vgl. CIAMICIAN, SILBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2744) fehlt die α-des-Base und die Möglichkeit des Abbaues zum KW-stoff wie in der Reihe des Tropicidins. Bei der Dest. der quaternären Base aus Methylgranatenin entsteht sofort die dem β-Methyltropidin analoge β-des-Base (I.), die Jodmethyl nicht addiert und die von Mineralsäuren leicht in Dimethylamin u. Granatal von der Formel C₈H₁₂O gespalten wird. Das Granatal ist zufolge seiner Oxydation zu Adipinsäure u. seiner Reduktion zu Azelaon als Δ²-Cyclooctenon (II.) zu betrachten. Im Vakuum verläuft die Spaltung der quaternären Base aus Methylgranatenin schon bei niedriger Temp. Dabei entsteht das Analogon des α-Methyltropidins in reinem Zustande. Es verbindet sich mit Jodmethyl u. die quaternäre Base liefert bei der Dest. Cyclooctatrien (III.), welches hierdurch leicht zugänglich ist.

Um in den Ring von 8 Kohlenstoffatomen eine weitere Doppelbindung zu legen, addierten die Vff. zwei Atome Brom an Cyclooctatrien, entzogen dem Dibromid durch Erhitzen mit Chinolin HBr und erhielten so einen KW-stoff, dessen Zus. genau C₈H₈ war, der aber keine vier Doppelbindungen enthielt: Bei der Reduktion nach der Platinmethode nahm er zu wenig H auf, das gesättigte Reduktionsprod. war ein Gemisch von Bicyclooctan (C₈H₁₄) u. Tricyclooctan (C₈H₁₂). Bei der B. des KW-stoffs C₈H₈ hatte sich also ein Teil seiner Doppelbindungen in Brückenbindungen verwandelt. Der KW-stoff bestand wahrscheinlich aus zwei Komponenten, etwa von den Formeln (IV.) u. (V.). — Da dieser Weg versagte, verfolgten die Vff. einen zweiten Weg zur Dehydrogenisation des Cyclooctatriens. Sie addierten Trimethylamin oder Dimethylamin an sein Dibromid, methylierten das Tetramethyldiaminocyclooctadien (VI.) erschöpfend, spalteten die Ammoniumbase im Vakuum der Gerykpumpe u. konnten die B. des KW-stoffs (*Cyclooctatetraens*) nachweisen mit Hilfe der Reduktionsmethode mittels Platinmetallen, indem sie, ohne ihn zu isolieren und dest., direkt seine äth. Lsg. mit Pt u. H bearbeiteten.

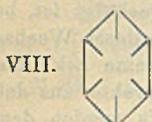
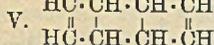
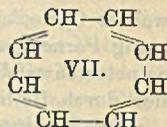
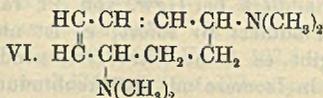
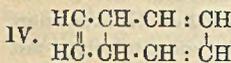
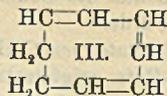
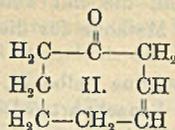
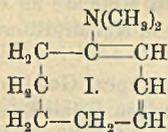
(Die Anwendung von vermindertem Druck bedeutet für die höher molekularen Verb. eine Verbesserung der Methode des *erschöpfenden Methylierens*.)

Die *Geschichte der Methode der Hydrirung mittels der Platinmetalle* wird, da sie in einer Anzahl neuerer Abhandlungen unrichtig geschildert wird, von den Vf. kurz durchgesprochen. Der Anteil WILLSTÄTTERS besteht darin, daß neue Reduktionswrgg. kennen gelehrt wurden, die mit keiner anderen Methode zu erzielen waren, u. daß die Bedeutung der Methode für die Lösung von Konstitutionsfragen gezeigt wurde.

Cyclooctatetraen (VII.). Es ist eine gelbe Fl. vom hohen spez. Gewicht 0,94; die Mol.-Refr. zeigt trotz der vier benachbarten Doppelbindungen keine Exaltation. Vom Bzl. ist es im chemischen Verhalten vollkommen verschieden. Es ist ein wahres Cycloolefin: es addiert bei Ggw. von Pt rasch vier Mole H, reduziert heftig Permanganat und addiert Br sofort; es ist nicht leicht substituierbar, mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverb., sondern verharzt; es stabilisiert sich durch Umlagerung in Isomere mit Brückenbindungen.

Zur Konstitution des Benzols und Naphthalins. Da das Cyclooctatetraen mit den abwechselnden vier einfachen und vier doppelten Bindungen ungesättigt ist, behrucht der Sättigungszustand der aromatischen Verb. nicht auf dem restlosen Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen. Daher erscheint keine Erklärung für die Natur des Bzls. mehr zulässig, welche den aromatischen Charakter aus dem Alternieren der einfachen und doppelten Bindungen ableitet. Es werden demgemäß die KEKULÉsche Formel, die Anschauungen von WERNER u. KNOEVENAGEL, sowie die Theorie des Bzls. und Naphthalins von THIELE verworfen. Da hinsichtlich der Peripherie Cyclooctatetraen und das Bzl. nach der KEKULÉschen Formel nicht wesentlich verschieden wären, so ist für die vierte Valenz eine besondere Art der Absättigung im Bzl. anzunehmen, die nur eine zentrische sein kann. Es muß eine Art von Absättigung sein, für welche die Bedingungen bei dem Ring von sechs, aber nicht von acht Kohlenstoffatomen gegeben sind. Nun ist die Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum beim Achtring größer als beim Sechsring. Da das Cyclooctatetraen wie ein gewöhnliches Olefin reagiert, so sind seine Valenzen wie bei den Olefinen angeordnet. Daraus ist zu schließen, daß sich bei der größeren Entfernung des Mittelpunktes die zentrische Absättigung nicht einzustellen vermag. — Die Vf. greifen nun *auf die zentrische Formel des Benzols* von ARMSTRONG u. von BAEYER (VIII.) zurück. Um aber anzudeuten, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen eine Bedeutung zukommt, schlagen die Vf. vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt hin zu schreiben (IX.). — Während die Eigenschaften des Cyclooctatetraens die zentrische Benzolformel stützen, sprechen sie nicht zugunsten der zentrischen Formel des Naphthalins von BAMBERGER (X.). Auf Grund der zentrischen Formel des Bzls. glauben die Vf., das Verhalten des Naphthalins am besten zu erklären, wenn sie gemäß Formel (XI.) einen Kern zentrisch abgesättigt, den zweiten olefinisch (Naphthalin ist in der Tat in Eg. gegen KMnO_4 unbeständig) konstituiert annehmen. In dieser Auffassung erinnert das Naphthalin an viele bicyclische Kondensationsprod. der o-Diamine und des Brenzcatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Bzl. angegliederten Ringe auszeichnen. Vor der Formel BAMBERGERS hat die neue Formel den Vorzug, daß sie tatsächlich einen Benzolkern enthält. Die Unterschiede von Bzl. im Verhalten, die Reaktionsfähigkeit in den α -Stellen, die Übergänge in rein aromatische Hydroverb. werden durch die *unsymmetrische Formel des Naphthalins* gut erklärt; sie läßt allerdings Isomerien möglich erscheinen, welche nicht beobachtet worden sind, und sie nötigt zur Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprod. eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt. — Da die α - u. β -Amino- und Oxynaphthaline

bei der Hydrierung teils ar-, teils ac-Verbb. liefern, so wären die Substitutionsprodd. des Naphthalins selbst als ar- und als ac-Derivate zu betrachten. — Die Molekularrefractionen müssen bei dieser Konstitutionsfrage außer Betracht gelassen werden, da sich Bzl., Cyclopentadien und Cyclooctatetraen in dieser Beziehung nicht charakteristisch unterscheiden.



Experimenteller Teil. *N*-Methylgranatenin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$; aus Methylgranatolin mit Eg. und konz. H_2SO_4 bei 180° (Badtemp.); Krystalle; F. $17,2-17,4^\circ$; Kp_{720} $186-186,5^\circ$; Kp_0 $62,0-62,2^\circ$; D_{20}^{20} 0,961; die schwefelsaure Lsg. entfärbt Permanganat, aber nicht Br. — Pikrat, wl. vierseitige Säulen, zers. sich bei 286° . — Jodmethylat; kochsalzähnliche Krystalle; l. in 20–25 Tln. W. von 20° , in ca. 3 Tln. b. W.; wl. in A. — $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6$ Pt; Prismen mit Pyramidenflächen (aus h. W.); F. 221° (unter Zers.). — α -des-Dimethylgranatenin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{11}\cdot\text{N(CH}_3)_2$; entsteht durch Dest. (bei $100-110^\circ$) der quaternären Ammoniumbase aus Methylgranatenin im Vakuum von 10 mm; farbloses, leicht bewegliches, lichtbrechendes Öl von schwachem, an des-Dimethylpiperidin erinnerndem Geruch; Kp_8 $71-71,5^\circ$; D_{20}^{20} 0,910; D_4^{20} 0,925; l. in W. merklich; wl. in k. W., die Lsg. trübt sich beim Erwärmen; l. in HCl; gibt zum Unterschied von der β -Base keine Abscheidung von Granatal. — $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Cl}_6$ Pt; rhombenförmige Tafeln; F. $168-169^\circ$; l. in ca. 50 Tln. k., in 9 Tln. h. W., swl. in A. — Jodmethylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NJ}$; Nadeln; F. $172-173^\circ$ (unter Zers.); sl. in Chlf. u. k. Aceton, ll. in Alkoholen und h. W. — β -des-Dimethylgranatenin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (I.); farbloses Öl von durchdringendem unangenehmem Geruch, der Übelkeit verursacht; Kp_{720} $218-220^\circ$; D_4^{20} 0,973; D_{20}^{20} 0,959; swl. in W., löst selbst nur sehr wenig W.; färbt sich an der Luft braun u. scheidet allmählich ein in Ä. unl. Harz ab; gibt mit HCl eine neue Base, weiter Dimethylamin u. Granatal (*A*²-Cyclooctenon) (II.); Kp_8 $73,3-74,0^\circ$; D_4^{20} 1,005; D_{20}^{20} 0,990; gibt, unverd., mit Pt und H reduziert, vielleicht unter teilweiser Isomerisation Azelaon; F. $32,3$ bis $32,8^\circ$; Kp_{713} $200-202^\circ$ (korr.); Kp_{13} $78,6-78,8^\circ$. — Cyclooctatrien, C_8H_{10} (III.); durch Dest. der methylierten Base aus α -Dimethylgranatenin im Vakuum bei 100 bis 115° Badtemp. neben Trimethylamin; farbloses, leichtbewegliches Öl von süßlichem Geruch, der an β -Cyclooctadien erinnert und Kopfschmerzen verursacht; Kp $147,2-148,2^\circ$ (korr.); Kp_8 $31,2-31,8^\circ$; D_4^{20} 0,925; D_{20}^{20} 0,909; die Linien des Wasserstoffspektrums treten wie bei Zimtsäureester in umgekehrter Reihenfolge auf; $n_{\text{C}}^{20} = 1,52281$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,52810$; $n_{\text{F}}^{20} = 1,54131$; $n_{\text{G}}^{20} = 1,55322$; $M_\alpha = 35,65$; $M_{\text{D}} = 35,95$; $M_{\beta-\alpha} = 1,05$; $M_{\gamma-\alpha} = 1,72$; gibt mit Pt und H reines Cyclooctan.

Cyclooctatriendibromid (Dibromcyclooctadien), $C_8H_{10}Br_2$; aus Cyclooctatrien, alkoholfreiem Chlf. u. Br in Chlf.; wasserhelles, süßlich, rettichähnlich riechendes Öl; Kp_{10} 129,5—130°; färbt sich an der Luft dunkelbraun; reizt die Schleimhäute stark; Kp_{14} 136—137,5°; ll. in Alkoholen, mischbar mit Ä. und Chlf.; D_4^0 1,762. — *Dimethylaminocyclooctatrien*, $C_{10}H_{18}N = C_8H_6 \cdot N(CH_3)_2$; entsteht als Nebenprod. beim Erhitzen von Cyclooctatriendibromid mit benzolischer Dimethylaminlg.; farbloses, leichtbewegliches Öl, Kp_{10} 81—91°; D_4^0 0,946; D_{20}^0 0,934; l. in k. W., schwerer l. in w., ebenso ist es mit der Löslichkeit von W. in der Base; ist gegen O empfindlich; bleibt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unverändert. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$; kurze, oft tief abgeschnittene, vierseitige Prismen (aus W.); F. 200° unter Zers. — Jodmethylat, $C_{11}H_{18}NJ$; Prismen (aus W.); F. 224—225° (unter Zers.); swl. in Chlf. — *Tetramethyldiaminocyclooctadien*, $C_{12}H_{22}N_2$ (VI.); aus Cyclooctatriendibromid und benzolischer Dimethylaminlg. (6 Mole) bei gewöhnlicher Temp.; schwach gelbliches, narkotisch riechendes Öl; färbt sich mit Luftsauerstoff rasch dunkelbraun. ähnlich den Pyrrolen; Kp_{14} 126—127°; beträchtlich l. in k. W., schwerer l. in h. W.; löst viel W., bei gelindem Erwärmen erfolgt Entmischung; D_4^0 0,944; D_{20}^0 0,935. — $C_{12}H_{24}N_2Cl_6Pt$; prismatische Aggregate (aus W.); schwärzt sich bei 210° und zers. sich bei 220°. — Brommethylat, $C_{11}H_{22}N_2Br_2$; entsteht aus der Base mit Brommethyl und unmittelbar aus Cyclooctatriendibromid und alkoh. Trimethylaminlg.; hygroscopische, vierseitige Prismen (aus h. A. oder Methylalkohol); F. 195—196° unter Zers.; sl. in W. — Jodmethylat; Spieße (aus A.); F. 170—171° (unter Zers.); sl. in W., swl. in Chlf. — Platinchlorwasserstoffsäures Salz der Diammoniumbase, $C_{14}H_{28}N_2Cl_6Pt = C_8H_{10}[N(CH_3)_2]_2Cl_6Pt$; monokline Prismen und Tafeln; schwärzt sich von 225° an; l. in 200—250 Tln. k. W. — *Tetramethyldiaminocyclooctan*, $C_{12}H_{26}N_2 = C_8H_{14}[N(CH_3)_2]_2$; aus Tetramethyldiaminocyclooctadien mit Pt und H; gelbliches Öl von mittlerer Konsistenz u. schwachem, nicht unangenehmem Geruch; Kp_{718} 259—261°; D_4^0 0,926; D_{20}^0 0,913.

Cyclooctatetraen, C_8H_8 (VII.); das Jodmethylat des Tetramethyldiaminocyclooctadiens wurde mit Silberoxyd entjodet, die Lsg. bei 30—35° Badtemp. im Vakuum eingengt und dann im Vakuum der Gerykpumpe bei 85—95° Badtemp. destilliert; gelbes Öl von ähnlichem Aussehen wie eine über 2% starke äth. p-Chinonlg. u. von starkem, süßlichem, Kopfschmerzen erzeugendem Geruch; Kp_{14} 36,2—36,4°; Kp_{17} 42,2—42,4°; D_4^0 0,943; D_{20}^0 0,925; $n_D^{20} = 1,5389$; Mol.-Refr. 35,20; trübt sich an der Luft unter Ausscheidung amorpher Flocken (vgl. auch S. 217); gibt in äth. Lsg. mit Pt und H Cyclooctan, dem wohl etwas Bicyclooctan beigemischt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3423—45. 9/12. [11/11.] 1911. Chem. Lab. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.)

BLOCH.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols*. XVI. Mitteilung. T. van der Linden, *Quantitative Untersuchungen über die Einführung eines zweiten Halogenatoms in Monohalogenbenzol*. (Forts. von HOLLEMAN und RINKES, Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 48; C. 1910. I. 1502; II. 304.) Über den Inhalt dieser Abhandlung ist in der Hauptsache schon nach Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., berichtet worden (C. 1910. II. 640). Nachzutragen sind eine Reihe physikalischer Konstanten. Es wurde ermittelt: für *o*-Dichlorbenzol E. —17,6°, $n_D^{17} = 1,5532$; für *m*-Dichlorbenzol E. —24,8°, $n_D^{17} = 1,5480$; für *p*-Dichlorbenzol E. +52,6°. *o*-Chlorbrombenzol (aus *o*-Chloranilin durch Diazotierung und Behandlung des Prod. mit CuBr) hat E. —12,1°, $n_D^{15} = 1,5836$; *m*-Chlorbrombenzol (aus *m*-Nitranilin analog zu erhalten) hat Kp . 194—195°, E. —21,4°, $n_D^{15} = 1,5795$; *p*-Chlorbrombenzol (aus *p*-Chloranilin) hat E. +64,6°. *o*-Dibrombenzol zeigte E. +6,7°, $n_D^{17} = 1,6120$; *m*-Dibrombenzol E. —6,8°, $n_D^{17} = 1,6086$; *p*-Dibrombenzol E. +86,7°.

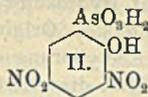
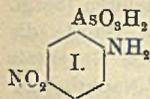
Die drei Dichlorbenzole wurden ferner mit H_2SO_4 , die 7—10% SO_3 enthielt, bei gewöhnlicher Temp. sulfoniert, und es wurden aus den resultierenden Mono-sulfosäuren die Ba-Salze, Chloride und Amide dargestellt. — Das Ba-Salz der *o*-Dichlorbenzolmonosulfosäure, $C_6H_3Cl_2^{1,2}(SO_3H)^4$, krystallisiert aus sd. W. in Nadeln von der Zus. $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 3H_2O$ oder in hexaedrischen Tafeln von der Zus. $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 2H_2O$; das Chlorid, $C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Cl$, farblose Krystalle, hat E. 22,4°; das Amid, $C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, farblose Nadeln aus sd. W., schm. bei 140°. — Das Ba-Salz der *m*-Dichlorbenzolmonosulfosäure, $C_6H_3Cl_2^{1,3}(SO_3H)^4$, krystallisiert aus W. in hexaedrischen Tafeln von der Zus. $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + H_2O$; das Chlorid, $C_6H_3O_3Cl_2S$, farblose, krystallinische M., hat E. 54,6°; das Amid, $C_6H_3O_3NCl_2S$, Nadeln aus sd. W., schm. bei 182°. — Das Ba-Salz der *p*-Dichlorbenzolmonosulfosäure, $C_6H_3Cl_2^{1,4} \cdot SO_3H$, krystallisiert aus W. in Tafeln von der Zus. $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + H_2O$; das Chlorid, farblose Krystalle, hat E. 36,8°; das Amid, farblose Nadeln aus sd. W., schm. bei 185—186°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 305—80. 1/12. 1911. Amsterdam. Organ.-chem. Lab.) HENLE.

J. v. Braun und H. Deutsch, *Über neue Halogenverbindungen der normalen Butanreihe*. Den ungesättigten Äthern $C_6H_5 \cdot O \cdot C_x \cdot H_{2x-1}$, die v. BRAUN (LIEBIGS Ann. 382. 1; C. 1911. II. 352) aus den phenoxylierten quartären Ammoniumhydroxyden $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_x \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ erhalten hat, ist die Formel $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{x-2} \cdot CH : CH_2$ zugeschrieben worden. Die Vff. bringen den experimentellen Beweis für die Formel. Bei der Einw. von Br auf die ungesättigten Phenoläther wird die Doppelbindung abgesättigt und bei nachfolgender Behandlung mit HBr unter Abspaltung von Phenol ein drittes Atom Brom eingefügt, $(Br \cdot [CH_2]_{x-2} \cdot CHBr \cdot CH_2Br)$. Ein solches Tribromid muß analog dem von v. BRAUN u. SOBECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1039; C. 1911. I. 1694) beschriebenen 1,4,5-Tribromhexan mit Mg unter Verlust der zwei benachbarten Bromatome in das Mg-Derivat des ungesättigten Bromids $Br \cdot [CH_2]_{x-2} \cdot CH : CH_2$ übergehen u. den ungesättigten Rest $[CH_2]_{x-2} \cdot CH : CH_2$ als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen liefern. Tatsächlich wird das Phenoxybutylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_4H_7$, über das Dibromid $C_6H_5 \cdot O \cdot C_4H_7Br_2$ und das Tribromid $C_4H_7Br_3$ in das Mg-Derivat des Brombutylens $BrMg \cdot C_4H_7$ übergeführt, das sich unter anderen in Allylessigsäure $CO_2H \cdot [CH_2]_2 \cdot CH : CH_2$ verwandeln läßt. Hieraus ergibt sich die 1,3,4-Stellung der Br-Atome in Tribromid $(Br \cdot [CH_2]_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br)$ u. die vermutete Endstellung der Doppelbindung in Phenoxybutylen. Dieser Äther addiert HBr unter B. von 1-Phenoxy-3-brombutan, das eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie das 1-Phenoxy-3-brompropan besitzt.

δ -Phenoxybutyltrimethylammoniumjodid, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$. Aus δ -Phenoxybutylamin, CH_3J u. KOH in Methylalkohol. — Das dem Jodid entsprechende quartäre Hydroxyd gibt bei der Dest. 43% Phenoxybutylen und 55% Phenoxybutyldimethylamin. Diese Base wird durch CH_3J in das obige quartäre Jodid zurückverwandelt, das bei entsprechender Behandlung weitere Mengen des ungesättigten Äthers liefert. — Phenoxybutylen, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_3$. Kp.₁₆ 94—95°. — 1-Phenoxy-3,4-dibrombutan, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Aus Phenoxybutylen und Br in Ä., Öl, Kp.₁₃ 191—194°. — 1,3,4-Tribrombutan, $Br \cdot [CH_2]_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Bei 60-stdg. Erwärmen des Dibromids mit bei 0° gesättigter HBr im Rohr auf 100°. Angenehm riechende Fl., Kp.₁₀ 115—117°. — Allylessigsäure, $CH_3 : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Man setzt Tribrombutan in absol. Ä. mit Mg um, leitet CO_2 ein und verarbeitet das Reaktionsprod. in der üblichen Weise. Kp. 187—188°. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bernsteinsäure. — Phenylbutenylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus Benzaldehyd und der äth., aus Tribrombutan und Mg bereiteten Lsg. Zähne Fl., Kp.₁₁ 125°. — 1-Phenoxy-3-brombutan, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Phenoxybuten mittels einer Lsg. von HBr in Eg., Öl, Kp.₉ 130

bis 131°. — Nitril der α -Methyl- γ -phenoxybuttersäure, $C_{11}H_{13}ON$. Aus Phenoxybrombutan und KCN in sd., wss.-alkoh. Lsg. Fl., Kp.₁₀ 156—157°. — α -Methyl- γ -phenoxybuttersäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Beim Kochen des Nitrils mit alkoh. KOH. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 79°; ll. in Ä., wl. in Lg. — Ag $C_{11}H_{13}O_3$. Weißer Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3699—3706. 29/12. [11/11.] 1911. Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

L. Benda, Über die *p*-Nitranilinarsäure. *p*-Nitroaminophenylarsinsäure, $C_6H_4O_5N_2As$ (I.; zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING), B. aus 200 g Arsensäure u. 700 g *p*-Nitranilin bei 210° (Innentemp.); citronengelbe Nadelchen, aus Sodalg. + HCl, orangegelbe Prismen, aus sd. W., F. 235—236° (Zers.); swl. in k., ll. in sd. W.; sl. in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, Natriumacetat, ll. in A., besonders in Holzgeist; swl. in verd. SS. in der Kälte, besser beim Erhitzen. Die durch Kochen mit Eg. + Essigacidhydrat erhaltene Acetylverb. wird von sauren und alkal. Agenzien sehr leicht verseift. Die mineralische Lsg. gibt mit $NaNO_2$ eine ll. Diazoverb., die mit den gebräuchlichen Azofarbstoffkomponenten leicht kuppelt. Sie gibt mit KJ und H_2SO_4 bei Siedtemp. das 2-Amino-5-nitro-1-jodbenzol. — 5-Nitro-2-oxypheylarsinsäure (*p*-Nitrophenolarsinsäure), $C_6H_4O_5N_2As$, B. aus *p*-Nitranilinarsäure in KOH von 36° B. bei 90 bis 95° und Zers. des K-Salzes mit HCl (D. 1,185); bernsteingelbe Krystalle, aus sd. W., F. 247—248° (Zers.); wl. in k., zl. in sd. W., wl. in k., ll. in h. A. u. Holzgeist, unl. in Ä.; l. in überschüssiger Soda, Lauge, Ammoniak, Acetat mit intensiv gelber Farbe. Monokaliumsalz, $C_6H_4O_5NKA_3 + H_2O$: kaum gefärbte Blättchen oder Nadeln, aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W., ll. in W.; gibt in seiner ganz schwach gelblich gefärbten Lsg. mit verd. KOH das intensiv eigelb gefärbte Dikaliumsalz, Nadeln. — Dinitrooxyphenylarsinsäure, $C_6H_3O_5N_4As$ (II.), B. aus *p*-Nitrophenolarsinsäure (13 g) in 60 cem Monohydrat bei 0—5° mit einer Mischsäure, die 44,7 Gew. % HNO_3 enthält, bei 0—2°; schwach gelblich gefärbte Nadelchen, aus sd. W., F. 237°; die Lsg. in Lauge ist noch intensiver gelb



bis orange gefärbt, als die der Mononitroverb.; sie unterscheidet sich von letzterer dadurch, daß sie sich mit wenig Hydrosulfit zunächst tiefrot färbt (B. der Nitroaminooxyverb.?) und erst beim Zusatz von überschüssigem Hydrosulfit beim Erwärmen heller wird, während die Mononitroverb. fast sofort entfärbt wird. — 5,5'-Diamino-2,2'-dioxarsenobenzol entsteht bei durchgreifender Reduktion der *p*-Nitrophenolarsinsäure, z. B. mit Natriumhydrosulfit und bildet ein gelbliches Pulver, l. in Alkalilauge u. HCl; das Dichlorhydrat ist isomer mit dem Salvarsan; die alkal. Lsg. gibt mit *p*-Xylenol zusammen oxydiert (Natriumhypochlorit) eine kernblumenblau Lsg. der entsprechenden Indophenolarsinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3293—97. 25/11. [10/11.] 1911. Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.) BUSCH.

A. Berthelm und L. Benda, Die Konstitution der isomeren Aminophenylarsinsäure und der Michaelisschen Nitrophenylarsinsäure. Vff. haben die von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 320. 294; C. 1902. I. 917) durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure und die von BERTHELM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1655; C. 1908. II. 155; vgl. auch Farbwerke, vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, DRP. 206344; C. 1909. I. 963) hieraus durch Reduktion erhaltene Aminophenylarsinsäure als die *m*-Verb. erkannt. Sowohl aus der 4-Amino-3-nitrophenyl-1-arsinsäure (= Nitroarsinilsäure) (BERTHELM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3092; C. 1911. II. 1920), als auch aus der *p*-Nitranilinarsäure (vgl. das vorst. Referat) konnte durch Ersatz der Aminogruppe gegen H die *m*-Nitrophenylarsin-

säure erhalten werden. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wurde diese in die *m*-Aminophenylarsinsäure (*Metarsanilsäure*), $C_6H_6O_3NaAs$, übergeführt, welche sich mit der früher (vgl. l. c.) dargestellten als identisch erwies.

Die *m*-Nitrophenylarsinsäure, $C_6H_6O_3NaAs$, erhält man aus Nitroarsanilsäure durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch H nach MAI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 162; C. 1902. I. 416) mit Natriumhypophosphit und HCl oder aus *p*-Nitranilinsäure durch Diazotierung u. Zers. der Diazolsg. mit Kupferbronze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3297—3300. 25/11. [10/11.] 1911. Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG-SPEYER-Hauses und Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.)
BUSCH.

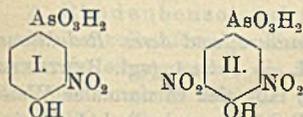
L. Benda, *Über p-Phenylendiaminarsinsäure*. (Vgl. die vorstehenden Referate.) Bei der Reduktion von *p*-Nitranilinarsinsäure in alkal. Lsg. (die Mischung muß bis zum Schluß auf Curcuma alkal. reagieren) mit Eisenoxydul entsteht die *p*-Phenylendiaminarsinsäure, $C_6H_6O_3N_2As(NH_2 : NH_2 : AsO_3H_2 = 5 : 2 : 1)$; Nadeln, aus h. W. + H_2SO_4 von 66° Bé., zers. sich bei 210—215° unter Schwarzfärbung; färbt sich, der Luft und dem Licht ausgesetzt, allmählich violett; wl. in k. W., zll. in h. W., ll. in verd. Mineralsäuren, Alkalien und essigsäurem Na, swl. in A. Beim Diazotieren wird nur 1 Mol. Nitrit verbraucht; die Diazolsg. kuppelt nur träge mit R-Salz (rotviolett), dagegen leicht mit Resorcin (gelborange), β -Naphthol (rot). — Bei der Diazotierung der Diaminarsäure in schwefelsaurer Lsg. und Eliminierung der Diazogruppe entsteht die *m*-Arsanilsäure; es wird also die in *o*-Stellung zum Arsensäurerest befindliche Aminogruppe diazotiert; beim Diazotieren in essigsaurer Lsg. scheinen sich die beiden isomeren Monodiazoverbb. nebeneinander zu bilden. Zur Isolierung der *m*-Arsanilsäure erwies es sich als vorteilhaft, die rohe S. wieder zu diazotieren, mit β -Naphthol zu kuppeln, u. den Farbstoff, der ein rotes Pulver bildet, das sich in Soda mit oranger Farbe löst und auf Filtrierpapier mit n. NaOH eine schmutzig rötliche Färbung gibt, mit Hydrosulfit zu reduzieren (bezgl. der Einzelheiten vgl. die genaue Beschreibung des Originals). — Wurde die *p*-Phenylendiaminarsinsäure monacetyliert (die Acetylierung erfolgte im Gegensatz zu der Diazotierung in der *m*-Aminogruppe), dann diazotiert, mit β -Naphthol gekuppelt, verseift, entamidiert und reduziert, ließ sich in der Lsg. *o*-Arsanilsäure (vgl. das folgende Ref.) nachweisen; ein krystallisiertes Prod. konnte jedoch auf diesem Wege nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3300—3304. 25/11. [10/11.] 1911. Mainkur. Lab. von LEOPOLD CASSELLA & Co.)
BUSCH.

L. Benda, *o*-Aminophenylarsinsäure (*o*-Arsanilsäure). Infolge der außerordentlichen Unbeständigkeit des Acetylderivats der *p*-Nitranilinsäure (vgl. das Referat auf S. 221) gelang es nicht, dieses zu reduzieren, ohne daß dabei Verseifung eintrat. Es gelang jedoch, von der Oxalylverb. ausgehend, die *o*-Arsanilsäure darzustellen.

Oxalylverbindung der *p*-Nitranilinsäure, $NO_2 : NH_2 : AsO_3H_2 = 5 : 2 : 1$, B. aus *p*-Nitranilinsäure mit Oxalsäure und $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei ca. 175°. Gibt bei der Reduktion mit Eisenpulver und 50%ig. Essigsäure bei Siedetemp., Diazotierung der so erhaltenen Diaminoxanilidarsinsäure und Zers. der Diazoverb., die mit R-Salz eine blaurote Färbung gibt, in A. mit Kupferbronze bei 55—60° *o*-Oxanilid-*o*,*o*-diarsinsäure, $C_7H_7O_3NaAs$; Blättchen, aus $\frac{2}{1}$ -n. Natriumacetatlsg. + $\frac{1}{1}$ -n. HCl. Bei der Verseifung dieser Verb. mit $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 bei Siedetemp. entsteht die *o*-Arsanilsäure, $C_6H_6O_3NaAs$; Nadeln, F. 153° (Zers.); sll. in W., Alkalien, SS., A., Methylalkohol, ll. in Eg., swl. in Ä. Magnesiamischung gibt mit der ammoniakal. Lsg. erst beim Erhitzen einen Nd. Die neutrale Lsg. des Na-Salzes gibt mit $AgNO_3$ zunächst einen amorphen, käsigen Nd., der aber nach wenigen Sekunden sich plötzlich in glänzende Nadeln verwandelt. Die wss. Lsg. färbt Kongopapier violett.

Die S. gibt in NaOH mit KJ und H_2SO_4 bei $80-85^\circ$ *o*-Jodanilin. Die *o*-Arsanilsäure ist nach Unterss. von EHRLICH giftiger als die *p*-Verb. In chemischer Beziehung ist sie ihren Isomeren recht ähnlich. Sie läßt sich mit Nitrit scharf titrieren; ihre Diazverb. läßt sich in die ll. *o*-Oxyphenylarsinsäure überführen; Hydrosulfit gibt beim Erwärmen einen gelben Nd. von *o,o*-Diaminoarsenobenzol. — Zur Unterscheidung der *o*-Säure von den Isomeren diazotiert man wenig Substanz im Reagensglas und kuppelt einen Tropfen der Diazolsg. auf Filtrierpapier mit sodaalkal. β -Naphthollsg. Alle 3 Isomere geben unter diesen Bedingungen einen orangen Farbstoff (der aus *o*-Arsanilsäure ist etwas gelbstichiger als der aus den isomeren Verbb.); betupft man diese Färbungen mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, so schlagen die Farbstoffe aus *m*- u. *p*-Arsanilsäure nach schmutzigrot bis violettrot um, während der *o*-Farbstoff gelber (bei größerer Konzentration kaum sichtbar verändert) wird. Mit Hilfe dieser Rk. kann man auch *o*- und *p*-Sulfanilsäure (vgl. BAMBERGER, HINDERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 654; C. 97. I. 921), sowie *o*- und *p*-Aminobenzoesäure voneinander unterscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3304—8. 25./11. [10/11.] 1911. Mainkur. Lab. von LEOP. CASSELLA & Co.) BUSCH.

L. Benda und A. Berthelm, *Über Nitrooxyarylarinsäuren*. (Vgl. DRP. 224953; C. 1910. II. 701.) Vff. haben die durch Nitrierung der Phenolarinsäure erhaltene S. als 4-Oxy-3-nitrophenyl-1-arsinsäure (I.) erkannt. Ihre Konstitution wird bewiesen durch ihre in der folgenden Abhandlung beschriebene Bildungsweise aus Nitroarsanilsäure. Der Dinitroverbindung dürfte Formel II. zukommen.



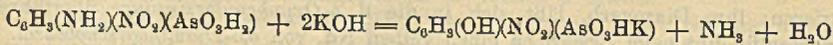
Experimentelles. 4-Oxy-3-nitrophenyl-1-arsinsäure, $C_6H_5O_6NaAs$ (I.), B. aus dem Mononatriumsalz der *p*-Oxyphenylarsinsäure (144 g) in 450 ccm konz. H_2SO_4 mit 39 ccm HNO_3 (D. 1,4)

+ 39 ccm konz. H_2SO_4 bei 0° ; fast weiße, ährenartige Gebilde oder bernsteinfarbene Prismen aus h. W.; die gelbe Farbe ihrer Lsg. in h. W. (vgl. l. c.) verschwindet fast auf Zusatz von Mineralsäuren; ll. in Methylalkohol, 50%ig. Essigsäure, unl. in Ä. u. Essigester. Mononatriumsalz: hellgelb, Rk. sauer; Dinatriumsalz: orangefarben, Rk. neutral; Trinatriumsalz: Rk. alkal. auf Lackmus, neutral auf Phenolphthalein; von letzterem wurden zwei Formen beobachtet, eine orangefarbene u. eine rote, die aus der orangefarbenen beim Erwärmen mit A., besonders bei Ggw. von überschüssiger NaOH, entsteht, durch trockenes Erhitzen wieder in die orangefarbene Modifikation übergeht u. vielleicht die aci-Form (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1084; C. 1906. I. 1546) darstellt. — *p*-Toluolsulfosäure-ester der 4-Oxy-3-nitrophenyl-1-arsinsäure, $C_{13}H_{12}O_8NaAsS$, B. aus der S. in Soda-lsg. mit *p*-Toluolsulfochlorid bei 70° ; farblose Blättchen aus Methylalkohol + h. W., f. 171° nach vorherigem Erweichen; ll. in A., Methylalkohol, w. Aceton, Eg., weniger in Essigester, swl. in W.; wird sehr leicht verseift; l. farblos in Bicarbonat (Unterschied von der Nitrophenolarinsäure). Die Lsg. in kaustischem Alkali ist gelb und wird bald gelborange. — 4-Oxy-3,5-dinitrophenyl-1-arsinsäure, $C_6H_3O_6N_2As$ (II.) (vgl. l. c.); gibt mit W. eine intensiver gefärbte Lsg., als die Mononitroverb. — Das Nitrierungsprod. der *o*-Kresolarinsäure ist als 3-Nitro-4-oxy-5-methylphenyl-1-arsinsäure, $C_7H_5O_6NaAs$, anzusprechen; schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, ist in W. schwerer l. als Nitrophenolarinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3445—48. 9/12. [17/11.] 1911. Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co., und Frankfurt a/M. Chem. Abteil. des GEORG-SPEYER-Hauses.)

BUSCH.

L. Benda, *Über Nitrooxyphenylarsinsäure* ($AsO_3H_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$). Während die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Darstellungsweise von

Nitrooxyphenylarsinsäure geringe technische Schwierigkeiten bereitet, gestaltete sich die Einw. von KOH von 36° Bé auf Nitroarsanilsäure bei 80° zu einer quantitativen, entsprechend der Gleichung:

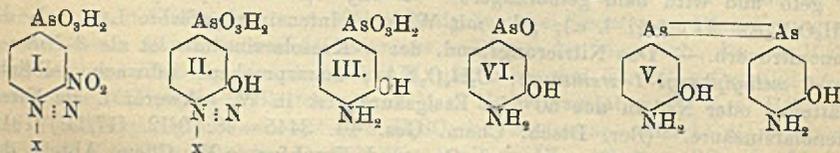


(vgl. DRP. der Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING Nr. 235141; C. 1911. II. 115). — Nitrokresolarsäure ($\text{AsO}_3\text{H}_2 : \text{NO}_2 : \text{OH} : \text{CH}_3 = 1 : 3 : 4 : 5$) entsteht in analoger Weise beim Erhitzen mit Alkalien aus Nitroaminotolylarsinsäure, die sich leicht durch Nitrieren der entsprechenden Acetylverb. darstellen läßt. Während sich bei der Nitrierung der homologen Acetylverb. die Mononitrosäure in guter Ausbeute bildet, entsteht bei Nitrierung der Acetarsanilsäure, wie auch der Arsanilsäure in schwefelsaurer Lsg. neben Diazoverb., Mononitro- und anderen Substanzen eine Verb. von der Formel einer Dinitroarsanilsäure, orangefelben Blättchen oder Nadeln, aus 50%ig. Essigsäure; ll. in Alkalien u. Natriumacetat mit intensiv gelber Farbe; swl. in W., noch schwerer in verd. Mineralsäuren; läßt sich nicht diazotieren; verhält sich nicht als Nitramin.

Beim Kuppeln von p-Nitrodiazobenzol mit p-Oxyphenylarsinsäure in Sodalslg. entstand ein braunvioletter (dichroitische Nadelchen) Farbstoff, der kein As enthält u. sich als identisch erwies mit dem aus p-Nitrodiazobenzol u. Phenol dargestellten Farbstoff $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3449—51. 9/12. [17/11.] 1911. Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

BUSCH.

L. Benda, Über die 4-Amino-3-oxyphenyl-1-arsinsäure und deren Reduktionsprodukte. Die o-Nitroarsanilsäure, $\text{AsO}_3\text{H}_2 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ (vgl. BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3092; C. 1911. II. 1920) läßt sich in normaler Weise diazotieren unter B. von I.; die Diazoverb. gibt mit R-Salz in sodaalkal. Lsg. eine rote, mit Resorcin eine orangefelbe Färbung. Bei dem Vers., die Diazoverb. durch Verkochen in die entsprechende Oxyverb. überzuführen, wird infolge des lockernden Einflusses der m-ständigen NO_2 -Gruppe, der Arsensäurerest abgespalten. Durch Einw. von mineral säurebindenden Mitteln auf die saure Diazolsg. I. entsteht eine neue, mit R-Salz nur noch träge, in ganz konz. Lsg. violett kuppelnde arsenhaltige Diazoverb. II., die mit Resorcin eine rote Färbung gibt. Diese Verb. II. läßt sich mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff vereinigen, der bei der Reduktion in wss. NaOH mit „Natriumhydrosulfit konz.“ bei 25° (die Temp. steigt bei der Rk. auf 38 bis 40°) oder mit Aluminiumpulver bei 40°, wobei die Temp. auf 60° steigt u. entsprechender Aufarbeitung des Reaktionsprod. (über experimentelle Einzelheiten vgl. das Original) die 4-Amino-3-oxyphenyl-1-arsinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{NAs}$ (III.) gibt; dieselbe ist wl. k. W. und A., ll. in Alkalien, Alkalicarbonat, Ammoniak, Natriumacetat u. verd., überschüssigen Mineralsäuren, unl. in Ä.; ihre Diazolsg. ist citronengelb und gibt mit Resorcin in Sodalslg. eine rote Färbung; $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NAsNa}$, 5aq.: silberglänzende Schuppen, aus W. + A., sl. in W.; die alkal. Lsg. gibt mit NaOCl eine flaschengrüne, die saure Lsg. eine schmutzige rote Färbung.



4,4'-Diamino-3,3'-dioxarsenobenzol (V.), B. aus dem oben erwähnten Farbstoff von II. in W., NaOH und Acetatlg. mit wasserfreiem Natriumhydrosulfit bei 35 bis 38°, Sättigen des Filtrates mit CO_2 und Erwärmen der Lsg. nach dem Filtrieren

auf 65–70°; das salzsaure Salz bildet ein schwach gelbliches Pulver, ll. in W.; die freie Aminoverb., die durch Soda oder Natriumacetat gefällt wird, bildet gelbe Flocken und ist kaum l. in W., ll. in verd. HCl und Alkalilauge; ist unbeständig gegen Oxydationsmittel; gibt mit salpetriger S. eine intensiv gelb gefärbte Diazoverb., die nur mit besonders leicht kuppelnden Komponenten reagiert; mit sodaalkal. 1,8,4-Aminonaphtholsulfosäure gibt sie eine blaue Färbung; sie läßt sich mit Nitrit nicht titrieren. Sulfat, $C_{12}H_{14}O_6As_2N_2S$: wl. — Die Verb. V. entsteht auch aus III., wenn man diese Verb. nach einem der von EHRlich, BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1260; C. 1911. II. 80) für die Darst. von Arsenoverbb. angegebenen Verf. reduziert; läßt man dabei zunächst ein schwaches Reduktionsmittel, wie schweflige S. unter Zusatz von wenig HJ einwirken (vgl. EHRlich, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 919; C. 1910. I. 1876), so resultiert 4-Amino-3-oxypheylarsenoxyd (IV.); weißes Pulver, ll. in SS. und Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3578–82. 29/12. [30/11.] 1911. Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

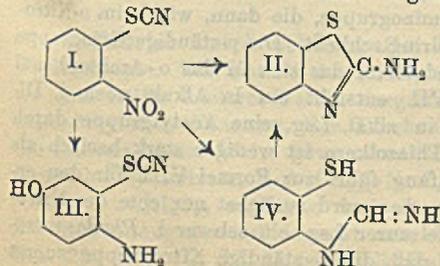
BUSCH.

Fr. Fichter und Theodor Beck, *Die elektrolytische Reduktion nitrierter Rhodanbenzole.* (Vgl. H. A. MÜLLER, Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 357; C. 1906. II. 1588.) Es wurden Rhodanbenzol (Phenylrhodanid), *o*- u. *p*-Nitrorhodanbenzol u. 2,4-Dinitrorhodanbenzol an Blei- und an Kupferkathoden elektrolytisch reduziert. Die Reduktion an Bleikathoden wirkt viel energischer als die an Kupferkathoden. Dementsprechend wurde die Rhodangruppe nur an Bleikathoden angegriffen gefunden.

A. Rhodanbenzol, gel. in $\frac{2}{1}$ -n. alkoh. H_2SO_4 , wird in einer kleinen Tonzelle durch eine kolbenförmige Kathode aus Blei (in den Stiel derselben ist ein starker Eisendraht eingegossen), die in rasche Rotation versetzt werden kann, kräftig gerührt und zugleich mit 0,02 A/qcm reduziert; Anode ein gelochtes Bleiblech in $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 . B. von 57,5% Thiophenol bei einer Temp. des Elektrolyten von 20–24°.

B. *o*-Nitrorhodanbenzol (I.); liefert an Bleikathoden in $\frac{2}{1}$ -n. alkoh. HCl *o*-Aminothiophenol (*o*-Aminophenylmercaptan), gefaßt als Chlorhydrat des 2,2'-Diaminodiphenyldisulfids, und hauptsächlich oder bisweilen nur μ -Aminobenzothiazol (II). An Kupferkathoden entsteht durch Umlagerung des als Zwischenprod. anzunehmenden Hydroxylaminderivats schließlich 1-Rhodan-2,5-aminophenol (III). Die verschiedene Konstitution der an Blei- und Kupferkathoden erhaltenen Reduktionsprod. ergibt sich aus folgendem: Die Aminogruppe der Verb. III. reagiert in normaler Weise mit salpetriger S., u. die diazotierte Lsg. läßt sich mit β -Naphthol zu einem Azokörper verbinden, während die an den Thiazolring gebundene Aminogruppe nach MÜLLER nicht diazotierbar ist. Weiter ist μ -Aminobenzothiazol (II.) eine so schwache Base, daß es aus der verd.-schwefelsauren Reduktionsfl. infolge von Hydrolyse als freie Base auskristallisiert. Im Gegensatz dazu bildet 1-Rhodan-2,5-aminophenol trotz der Abschwächung der Basizität durch das Phenolhydroxyl beständige Salze. Die besondere Wrkg. der Bleikathode in Hinsicht auf die Thiazol-

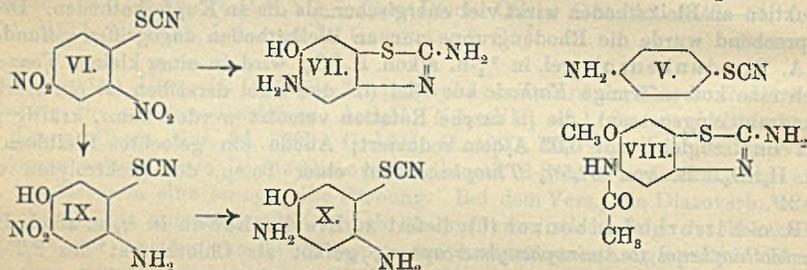
bildung beruht nach den Vff. auf ihrer Fähigkeit, die Rhodangruppe zu spalten (B. von *o*-Aminothiophenol, bezw. des Disulfids) und HCN; die Spaltprodukte reagieren dann wieder miteinander, vielleicht unter B. eines Zwischenprod. (IV.), welches seinerseits unter Verlust zweier H-Atome leicht den Thiazolring (II.) schließen kann. Der abzusplattende H würde durch das als Zwischenprod. auftretende Nitrosoderivat oder durch den Luftsauerstoff oxydiert. — μ -Aminobenzo-



tretende Nitrosoderivat oder durch den Luftsauerstoff oxydiert. — μ -Aminobenzo-

thiazol, $C_7H_6N_2S$ (II.); Krystalle (aus h. W.); F. 129° ; geben in wss. Lsg. mit Chlorkalk dunkle Violettfärbung. — *1-Rhodan-2,5-aminophenol*, $C_7H_6ON_2S$; bei der Reduktion von *o*-Nitrorhodanbenzol an Cu-Kathoden in $\frac{2}{1}$ -n. alkoh. H_2SO_4 oder in $\frac{2}{1}$ -n. alkoh. HCl entstehen das Sulfat, bezw. Chlorid; aus ihrer Lsg. mit konz. Na-Acetatlg. die freie Base; Blättchen (aus A. + W.); F. 121° ; ll. in A., Ä. und CCl_4 ; färbt sich leicht infolge Oxydation. — Sulfat, $C_7H_6ON_2S \cdot H_2SO_4 + H_2O$; Nadelchen; l. sich in einem Tropfen W. und erstarrt dann wieder. — $C_7H_6ON_2S \cdot HCl$; Nadeln (aus verd. HCl). — *1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol*, $C_9H_8O_2N_2S$; aus dem Sulfat mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid; fast weiße Nadelchen (aus A.); F. 206° unter Zers.; unl. in k. W., l. in verd. NaOH; gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat *1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolacetat*, $C_{11}H_{10}O_3N_2S$; Tafelchen von rhombischem Habitus (aus A.); bräunt sich bei etwa 170° ; F. 183° ; wird beim Kochen mit NaOH zur Monoacetverb. verseift. — *1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolmethyläther*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$; aus *1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol* in NaOH mit Dimethylsulfat; Nadelchen (aus h. W.); F. 81° ; l. in A. und Ä. — *1-Rhodan-5-phenol-2-azo- β -naphthol*, $C_{17}H_{11}O_2N_3S$; rote, glänzende Nadeln (aus Eg.); F. 130° ; l. in A. mit roter, in konz. HCl mit violetter Farbe.

C. p-Nitrorhodanbenzol. Hier entsteht an Blei- und Kupferkathoden dasselbe Endprod., nämlich *Rhodananilin* (V.). Bei der Reduktion an Kupferkathoden



kann eine Zwischenstufe der Rk. gefaßt werden, das *p*-Rhodanazyoxybenzol, das bei der Fortsetzung der Elektrolyse wieder in Lsg. geht u. sich mit einem genügenden Stromüberschuß schließlich vollständig in *p*-Rhodananilin verwandelt. — *p-Rhodanazyoxybenzol*, $C_4H_8ON_4S_2 = NCS \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot SCN$; kleine, rötlichgelbe Blättchen (aus h. A.); F. $170-171^\circ$; allmählich l. beim Kochen in NaOH; färbt sich mit konz. H_2SO_4 tief rotviolett. — *p-Rhodanacetanilid*, $C_9H_8ON_2S$; aus dem HCl-Salz; flache Nadelchen (aus Chlf.); F. 181° ; ll. in A., kaum l. in W., Bzl. und Toluol; gibt mit alkoh. NH_3 und H_2S und Oxydieren des Mercaptids mit $FeCl_3$ *Dithioacetanilid*, Krystalle (aus Eg.); F. 218° .

2,4-Dinitrorhodanbenzol (VI.). Wird an Bleikathoden zu den Salzen von *4- μ -Diamino-5-oxylbenzothiazol-1,2* (VII.) reduziert. Die B. erklärt sich durch Reduktion der orthoständigen Nitro- zur Aminogruppe, die dann, wie beim *o*-Nitrorhodanbenzol geschildert, den Aminothiazolring schließt. Die *p*-ständige Nitrogruppe wird nur bis zum Hydroxylaminderivat reduziert, das sich in das *o*-Aminophenol umlagert. Durch Acetylieren der Verb. VII. entsteht ein in Alkali noch l. Diacetaminoderivat, das beim Methylieren in alkal. Lsg. eine Acetylgruppe durch Verseifung verliert; die Aminogruppe am Thiazolkern ist weniger stark basisch als die aromatische Aminogruppe; die Verseifung führt zur Formel VIII. für den erhaltenen Methyläther. — An Kupferkathoden wird zunächst nur eine der Nitrogruppen reduziert; es entsteht in schwefelsaurer Lsg. ein schwer l. *Rhodannitroaminophenolsulfat*. Die Vf. nehmen an, daß die *o*-ständige Nitrogruppe zuerst angegriffen wird, und daß das Hydroxylaminderivat sich zum *p*-Aminophenol (IX.)

unlagert. Bei weiterer Elektrolyse wird auch die zweite Nitrogruppe völlig reduziert. Das entstehende *1-Rhodan-2,4-diamino-5-phenol* (X.) ist mit dem 4- μ -Diamino-5-oxymethylthiazol-1,2 isomer. — 4- μ -Diamino-5-oxymethylthiazol (VII.); Sulfat, $C_7H_7ON_3S \cdot H_2SO_4$; weiße Nadelchen (aus verd. Essigsäure oder Schwefelsäure); $FeCl_3$ gibt in der säurefreien Lsg. in der Kälte eine braune, beim Kochen tiefviolette Färbung; Na-Hypochlorit gibt braune Fällung. — $C_7H_7ON_3S \cdot 2HCl$; sll. — 4- μ -Diacetamino-5-oxymethylthiazol-1,2, $C_{11}H_{11}O_3N_3S$; aus dem Sulfat mit Essigsäureanhydrid. Nadeln (aus h. Eg. und h. W.); F. 268°; ll. in sd. W., l. in k. NaOH; gibt mit NaOH und Methylsulfat 4-Acetamino- μ -amino-5-methoxybenzothiazol-1,2, $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ (VIII.); kleine Kryställchen (aus verd. Essigsäure); F. 257—258°; l. in h. W.; ll. in verd. Säuren. — *1-Rhodan-2-amino-4-nitro-5-phenol* (IX.); Sulfat, $(C_7H_7O_3N_3S)_2 \cdot H_2SO_4$; grünlichgelbe Nadelchen; swl. in W. und A.; l. in NaOH mit tieferer Farbe; konz. H_2SO_4 gibt purpurrote Färbung; gibt mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat 1-Rhodan-2-acetamino-4-nitro-5-phenolacetat, $C_{11}H_9O_5N_3S$; mikrokrySTALLINISCHE, hellgelbe Ausscheidungen; wird schon durch Luftfeuchtigkeit am Phenolhydroxyl unter Gelbfärbung verseift. — *1-Rhodan-2,4-diamino-5-phenol* (X.); Sulfat, $C_7H_7ON_3S \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$; hellgraue, silberglänzende Blättchen (aus schwefelsäurehaltigem A.); die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefgrünblaue, tintenähnliche Färbung; gibt mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein Gemisch von in warmem NaOH l. 1-Rhodan-2,4-diacetamino-5-phenol, $C_7H_7O_3N_3S$; Nadelchen (aus Eg. + h. W.); F. 217°; wl. in A., sofort l. in k. NaOH, u. von in NaOH unl. 1-Rhodan-2,4-diacetamino-5-phenolacetat, $C_{18}H_{13}O_5N_3S$; entsteht auch aus der Diacetverb. mit Essigsäureanhydrid; fast weiße Nadelchen; F. 156°; wird beim Kochen mit NaOH zur Diacetylverb. verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3636—48. 29/12. [6/12.] 1911. Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt Basel.)

BLOCH.

W. Autenrieth, *Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen der Phenole*. EPHRAIM (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 631. 3414; C. 1911. I. 1121 u. S. 115) hat verschiedene Substanzen beschrieben, die vom Vf. und HILDEBRAND (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1094; C. 98. II. 27; vgl. auch Dissertation von O. HILDEBRAND, Freiburg i. B. 1898), sowie von ANSCHÜTZ und EMERY (LIEBIGS Ann. 253. 105; C. 89. II. 649) bereits unter anderer Bezeichnung charakterisiert worden sind. Zweifellos identisch ist: *Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid*, $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$, von EPHRAIM mit der früher als *Monophenoxy-sulfophosphordichlorid* benannten Verbindung, *Thiophosphorsäurephenylesterdiamid*, $SP(OC_6H_5)(NH_2)_2$, mit *Monophenoxy-sulfophosphordiamid*, *Sulfophosphorsäurediphenylesterchlorid*, $SP(OC_6H_5)_2Cl$ (F. 68°) mit *Diphenoxy-sulfophosphormonochlorid*, und *Amidosulfophosphorsäurediphenylester*, $SP(OC_6H_5)_2NH_2$, mit *Diphenoxy-sulfophosphormonamid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3754—55. 29/12. [12/12.] 1911. Med. Abteil. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)

BLOCH.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Zur Kenntnis der Aminosulfone und verwandter Verbindungen*. Zur Unters. der Analogie zwischen Aminoketonen u. Aminosulfonen ist eine Reihe letzterer Verb. dargestellt worden. Abgesehen von dem Methylsulfonäthylamin (WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3047; C. 95. I. 17) wurden die Sulfone in der Weise gewonnen, daß man die entsprechenden Sulfide in Form ihrer Phthalylderivate, $R \cdot S \cdot [CH_2]_x \cdot N : C_8H_4O_2$, bereitete, diese zu Sulfonen, $R \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_x \cdot N : C_8H_4O_2$, oxydierte und durch Hydrolyse von der Phthalsäure befreite. Zur Gewinnung der Sulfide setzt man entweder nach MICHELS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3050; C. 92. II. 967) Alkylhalogenid mit Phthalimidomercaptannatrium oder nach SCHNEIDER Natriumalkylmercaptan mit Bromaldehydphthalimid um. Die

Oxydation der Sulfide zu den Sulfonen wird umgangen, wenn man die in der aromatischen Reihe leicht zugänglichen Sulfinssäuren als Na-Salze mit Halogenalkylphthalimiden zur Rk. bringt. — Während man Phthalylverb. der Aminoketone z. B. aus Phthalylglycylchlorid u. Bzl. (+ AlCl_3) gewinnt, läßt sich diese Rk. bei dem Phthalyltaurylchlorid nicht verwirklichen.

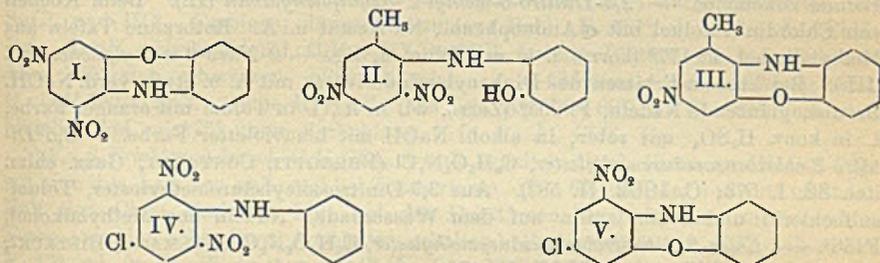
Phthalyltaurylchlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Bei gelindem Erwärmen von Phthalyltaurin mit PCl_5 . Oblonge Platten aus Bzl.; F. 160° ; ist im Vakuum unzers. destillierbar und gegen h. W. sehr beständig. — *Phthalyltaurinmethyläther*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus dem Chlorid mittels methylalkoh. Na-Methylat. Blättchen aus Holzgeist, F. $103-104^\circ$. — *Benzoyltaurin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ (GABRIEL, HEYMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 160; C. **90**. I. 468). Diese von den genannten Autoren als Sirup beschriebene Verb. wird in krystallinischem Zustande erhalten, wenn man sie mit PCl_5 erwärmt, den nach Entfernung des POCl_3 verbleibenden Sirup mit Eiswasser unter Kühlung verreibt und das hierbei erhaltene Krystallpulver, offenbar eine Chlorverb., im Vakuum über H_2SO_4 stehen läßt. Hierbei zerfließt es zu einem Sirup, der schließlich zu einer radialfaserigen M. erstarrt. Letztere krystallisiert aus Essigester in Tafeln vom F. $165-166,5^\circ$, ist in A. u. W. ll. und besteht aus dem Benzoyltaurin. — *Phthalimidoäthylphenylsulfon*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus benzoylsulfonsaurem Na in 90% ig. A. mittels Bromäthylphthalimid im Rohr bei 100° . Nadeln u. Blätter aus Eg. oder A., F. $185-185,5^\circ$. — Das *Hydrochlorid des β -Aminoäthylphenylsulfons*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl, erhält man durch Erhitzen der Phthalylverb. mit Eg. und rauchender HCl im Rohr auf 140° ; Nadeln aus A., F. $155-155,5^\circ$. — *γ -Phthalimidopropylphenylsulfon*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus benzoylsulfonsaurem Na in sd., 90% ig. A. mittels Jodpropylphthalimid. Rhombische Blätter u. Nadeln aus 90% ig. A., F. 126° . — *Salzsaures γ -Aminopropylphenylsulfon*, $\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl. Wie die entsprechende Äthylverb. gewonnen. Rhombische Plättchen, F. 222° . — Das salzsaure Salz gibt mit KOH das freie Amin als Öl; letzteres mischt sich mit W., reagiert stark alkal., zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, ist aber im Vakuum unzers. destillierbar. — *Phthalylverb. des β -Aminoäthylphenylsulfids*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Beim Kochen des Na-Salzes des Phenylmercaptans in A. mit Bromäthylphthalimid. Nadeln aus PAe., F. $59-60^\circ$. — *HCl-Salz des β -Aminoäthylphenylsulfids*, $\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, HCl. Man führt die Phthalylverb. durch Erwärmen mit KOH und Fällern mit HCl in die entsprechende Aminosäure über und kocht diese mit 10% ig. HCl. Quadratische Plättchen aus Aceton, F. $160-161^\circ$. — Die *Phthalylverbindung des β -Aminoäthylmethylsulfids* vom F. 90° , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, wird durch Kochen von Mercaptophthalimid mit methylalkoh. Na-Methylat und CH_3J erhalten und zeigt die von MÜLLER (Dissert. Jena 1010) angegebenen Eigenschaften. Desgleichen das daraus bereitete Aminoäthylmethylsulfid.

Erwärmt man Phthalimidomercaptan zunächst mit HNO_3 von D. 1,2 gelinde auf dem Wasserbade und dann schnell mit HNO_3 von D. 1,4 über freier Flamme, so erhält man das *Phthalimidoäthylidisulfoxyd*, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2\text{O}_2$. Blättchen aus 50% ig. Essigsäure. — Beim Erhitzen mit rauchender HCl u. Eg. im Rohr auf 140° gibt das Disulfoxyd neben Phthalsäure das *Diaminodiäthylidisulfoxyd*, das in Form eines bei 204° schm. *Pikrates*, $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2$, $2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_2$ (COBLENTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 2133; C. **91**. II. 344), isoliert wird. — Die *Phthalimidoäthylsulfonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, entsteht, wenn man Phthalimidodisulfoxyd mit trockenem Bzl. und AlCl_3 erwärmt oder mit A. und Zinkstaub kocht oder Phthalyltaurylchlorid mit Zinkstaub und k. A. schüttelt. Blättchen aus W., F. 149 bis $149,5^\circ$ unter Aufschäumen; ll. in NH_3 ; zl. in k. W. Beim Kochen mit 20% ig. HCl gibt die Sulfinsäure Phthalsäure, Phthalimidoäthylidisulfoxyd u. Taurin. Die

Phthalamidoäthylsulfinsäure zeigt demnach das gleiche Verhalten gegen HCl wie die Benzolsulfinsäure.

Nach Unterss. von **A. Loewy** ist salzsaures Aminopropylphenylsulfon erheblich giftiger als Aminoäthylphenylsulfon sowohl bei Fröschen wie bei Meerschweinchen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich auch bei den Sulfiden. Aminoäthylmethylsulfidchlorhydrat ruft bei einigen Fröschen (unter der Grenze der Giftigkeit = 0,1 g) lähmungsartige Schwäche hervor, während Aminoäthylphenylsulfidchlorhydrat sich für Meerschweinchen als Krampfgift, für Frösche als Nerven- u. Herzgift erweist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3628—36. 29/12. [27/11.] 1911. Berlin. Univ.-Lab.)
SCHMIDT.

Fritz Ullmann und Shrirang M. Sané, *Untersuchungen über Dinitrophenole*. (4. Mitteilung.) (3. Mitteilung: ULLMANN, BRUCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3939; C. 1909. I. 25.) 2,5-Dichlor-1,3-dinitrobenzol läßt sich leicht herstellen, wenn man das aus 2,5-Dichlornitrobenzol erhältliche 4-Chlor-2-nitrophenol zu 4-Chlor-2,6-dinitrophenol nitriert u. letztere Verb. nach dem Verf. von ULLMANN (D.R.P. 199318; C. 1908. II. 210) mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin behandelt. Aus dem 6-Chlor-2,4-dinitrophenol läßt sich nach der gleichen Methode 5,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol gewinnen. Diese Verb. gibt mit o-Aminophenol unter Austritt von HCl das 2,4-Dinitrophenoxazin (I.). — Das 2,4-Dinitro-6-methyl-2'-oxydiphenylamin (II.), das aus 2-Chlor-3,5-dinitrotoluol entsteht, geht glatt in das 2-Nitro-4-methylphenoxazin (III.) über, während es bis jetzt nicht gelang, aus dem 2,4-Dinitro-o-oxydiphenylamin salpetrige S. abzuspalten.



2,5-Dichlor-1,3-dinitrobenzol, $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. Beim Erwärmen von 4-Chlor-2,6-dinitrophenol mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 105° (korr.), wl. in k. A., ll. in Bzl. u. Eg. — *p-Toluolsulfosäure-4-chlor-2,6-dinitrophenylester*, $C_8H_2Cl(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_7$. Aus 4-Chlor-2,6-dinitrophenol und p-Toluolsulfochlorid in Ggw. von Sodalsg. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 127° (korr.), in der Siedehitze sl. in Aceton, ll. in Bzl., l. in A., wl. in Ä., kaum l. in Lg. — **4-Chlor-2,6-dinitroanilin**, $C_6H_3ClN_2O_2$. (KÖRNER, LIEBIGS Jahresber. 1875. 352.) Beim Einleiten von NH_3 in die sd. Xylollsg. des Toluolsulfosäureesters. Gelbe Nadeln aus A., F. 144°. — **4-Chlor-2,6-dinitrodimethylanilin**, $C_8H_5O_2N_2Cl$. Aus Dichlordinitrobenzol in A. mittels 33%ig. Dimethylaminlg. Orangegelbe Kristalle, F. 111°. Dürfte mit der von PINNOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2986; C. 99. I. 263) beschriebenen Verb. identisch sein. — **4-Chlor-2,6-dinitrodiphenylamin** (IV). Beim Kochen des obigen Toluolsulfosäureesters mit Anilin u. A. oder beim Erhitzen des rohen, durch Nitrieren von 2,5-Dichlornitrobenzol dargestellten Dinitroprod. (Gemisch von 2,5-Dichlor-1,3-dinitrobenzol u. 2,5-Dichlor-1,4-dinitrobenzol) mit kristallisiertem Na-Acetat, Anilin u. A. Orangegelbe Nadeln, F. 130°; in der Siedehitze ll. in Bzl. u. Toluol, l. in A., wl. in Ä. — **2-Chlor-4-nitrophenoxazin** (V.). Beim Kochen von Dichlordinitrobenzol mit o-Aminophenol, Na-Acetat und A. Violette Nadeln, schm. gegen 192°; zers. sich bei 210°, l. in sd. Aceton u. Eg., wl. in Bzl.,

swl. in A. mit roter Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit violetter u. in alkoh. NaOH mit kornblumenblauer Farbe. — *5,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol*. $C_6H_2O_4N_2Cl_2$. Beim Erwärmen von 6-Chlor-2,4-dinitrophenol mit Toluolsulfosäurechlorid u. Diäthylanilin. Sechseckig, gelbliche Tafeln aus A., F. 56° ; ll. in Bzl. und Eg., wl. in A., kaum l. in Lg. — *2-Chlor-4,6-dinitroanilin*, $C_6H_4O_4N_2Cl$. Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lsg. des Dichlorderivates. Gelbe Nadeln, F. 157° , sl. in Bzl., wl. in A., unl. in Lg. — *2-Chlor-4,6-dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_8O_4N_2Cl$. Mittels Anilin dargestellt. Irisierende, ziegelrote Krystalle, in der Hitze ll. in Bzl. und Eg., wl. in A. — *2,4-Dinitrophenoxazin* (I.) (TURPIN, Journ. Chem. Soc. London 59. 722; C. 91. II. 747). Aus 5,6-Dichlor-1,3-dinitrobenzol in A. mittels o-Aminophenol u. $NaNO_3$. Violette Nadeln, F. 215° .

2-Chlor-3,5-dinitrotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Aus 3,5-Dinitro-o-kresol, Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin bei 85° neben dem Toluolsulfosäureester des Dinitrokresols. Krystalle aus A., F. 63° , l. in Bzl. u. Ä., wl. in A., fast unl. in Lg. Ist identisch mit dem Chlordinitrotoluol von NIETZKI u. REHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3005; C. 92. II. 971), das nicht bei 45° schm., wie die genannten Autoren angegeben, sondern nach dem Umkrystallisieren aus A. den obigen F. zeigt. — *p-Toluolsulfosäure-3,5-dinitro-o-tolyester*, $C_{14}H_{12}O_7N_2S$. Aus Dinitro-o-kresol und Toluolsulfochlorid in Ggw. von Sodalsg. Nadeln aus A. + Aceton, F. 167° (korr.), ll. in Aceton und Bzl., wl. in A., swl. in Ä. — Der Dinitroverb. vom F. $108-109^\circ$, die REVERDIN und CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1444; C. 1902. I. 1200) durch Nitrieren von Toluolsulfosäure-o-tolyester dargestellt haben, muß eine andere Formel zukommen. — *2,4-Dinitro-6-methyl-2'-oxydiphenylamin* (II.). Beim Kochen von Chlordinitrotoluol mit o-Aminophenol, Na-Acetat u. A. Rotbraune Tafeln aus Methylalkohol, F. 177° (korr.), l. in w. Toluol u. Eg. — *2-Nitro-4-methylphenoxazin* (III.). Bei kurzem Erhitzen des Diphenylaminderivates mit A. u. etwas verd. NaOH. Braune, glänzende Nadeln, F. 205° (Zers.), wl. in A., l. in Toluol mit oranger Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit roter, in alkoh. NaOH mit blauvioletter Farbe. — *3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäuremethylester*, $C_8H_5O_6N_2Cl$ (PURGOTTI, CONTARDI, Gazz. chim. ital. 32. I. 573; C. 1902. II. 582). Aus 3,5-Dinitrosalicylsäuremethylester, Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbade. Nadeln aus Methylalkohol, F. 88° . — *4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäuremethylester*, $C_8H_5O_6N_2Cl$ (ULLMANN, BIELECKI, LIEBIGS Ann. 366. 93; C. 1909. II. 120). Aus dem Dinitro-p-oxbenzoesäureester nach dem gleichen Verf. dargestellt. F. 105° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3730 bis 3737. 29/12. [13/12.] 1911. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

Samuel Charles Raiford, *Über Chloriminochinone*. Vf. berichtet über Verss.

zur Darst. stereoisomerer Chloriminochinone vom Typus $\begin{matrix} X-C-Y \\ | \\ Z \end{matrix}$ und $\begin{matrix} X-C-Y \\ | \\ N \end{matrix}$, die den von KEHRMANN (LIEBIGS Ann. 279. 27; 303. 1; C. 94. II. 278; 98. II. 1262) erhaltenen stereoisomeren Chinonoximen vergleichbar sein würden. (Betreffs der Darst. stereoisomerer Chloriminoketone vgl. PETERSON, Amer. Chem. Journ. 46. 325; C. 1911. II. 1927.) Es wurden sechs Chloriminochinone dargestellt, deren Struktur die Existenz von Stereoisomeren erwarten ließ. In keinem Falle gelang es jedoch, eine stereoisomere Verb. zu fassen; auch nicht beim Chlorimid des 2-Chlor-5-methylchinons, dessen Oxim nach KEHRMANN (l. c.) die günstigste Struktur für das V. u. die Beständigkeit dieser Art von Stereoisomerie besitzt. STIEGLITZ und HALE (unveröffentlicht) fanden, daß die labile Form der stereoisomeren Chloriminonitrobenzoate bei der Einw. von Chlor sehr leicht in die stabile Form übergeführt wird und HILPERT (Amer. Chem. Journ. 40. 150; C. 1908. II. 1174) bestätigte diese Beobachtung bei den von ihm untersuchten Chloriminoestern. Ob

der Mißerfolg bei den Verss. zur Darst. stereoisomerer Chloriminochinone darauf zurückzuführen ist, daß in der die Chlorimine enthaltenden Lsg. Chlor zugegen ist, oder darauf, daß die Darstellungsmethode (Oxydation der p-Aminophenole mit HClO in saurer Lsg.) eine bedeutend länger dauernde Berührung der Reagenzien mit dem Ausgangsmaterial erfordert, als bei den stereoisomeren Chloriminoestern und -ketonen, und schließlich darauf, daß eine der beiden möglichen Formen, so weitgehend beständiger ist, daß sie ausschließlich erhalten wird, ließ sich nicht entscheiden.

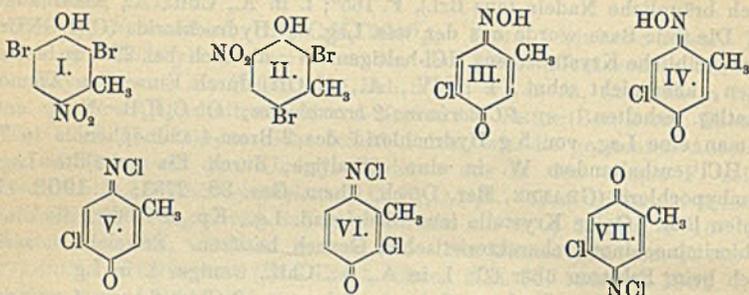
I. 4-Chlorimino-2-bromchinon. 2-Brom-4-aminophenol, C_6H_6ONBr . B. aus 2-Brom-4-nitrophenol (F. 112°) durch Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. HCl. Schwach bräunliche Nadeln (aus Bzl.), F. 165°; l. in A., Chlf., Ä., Alkalilauge; wl. in Bzl. Die freie Base wurde aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids ($C_6H_6ONBr \cdot HCl$), schwach gelbliche Krystalle, aus HCl-haltigem W., die sich bei 225° zu schwärzen beginnen, aber nicht schm., l. in W., A., NaOH) durch Einw. von Ammoniumcarbonatlg. erhalten. — 4-Chlorimino-2-bromchinon, $O : C_6H_3Br : NCl$, entsteht, wenn man eine Lsg. von 5 g Hydrochlorid des 2-Brom-4-aminophenols in 75 cem etwas HCl enthaltendem W. in eine eisbaltige, durch Eis gekühlte Lsg. von Natriumhypochlorit (GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2753; C. 1902. II. 628) eintropfen läßt. Gelbe Krystalle (aus niedrig sd. Lg., Kp. 40–60°), die einen für alle Chloriminochinone charakteristischen Geruch besitzen. Erweicht u. zers. sich plötzlich beim Erhitzen über 60°, l. in A., Ä., Chlf., weniger l. in Lg.

II. 4-Chlorimino-2-chlor-6-bromchinon. 2-Chlor-6-brom-4-aminophenol. $C_6H_5ONClBr$. B. aus 2-Chlor-6-brom-4-nitrophenol (F. 137°) durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl. Farblose, dünne Säulen (aus Bzl.), F. 181°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., NaOH. Hydrochlorid, $C_6H_5ONCl_2Br \cdot HCl$, farblose Platten, die beim Erhitzen über 225° sich schwärzen, ohne zu schm. — 4-Chlorimino-2-chlor-6-bromchinon, $O : C_6H_2BrCl : NCl$. Gelbe Krystalle (aus Lg., Kp. 70–80°), F. 87–88°, zers. sich plötzlich bei ca. 175° unter Verkohlungs, l. in A., Ä., Chlf., Lg.

2,4,6-Trichlor-m-kresol, $C_7H_5OCl_3$, wurde erhalten durch Einw. von NaOCl-Lsg. auf eine wss. Lsg. von m-Kresol bei Zimmertemp. (Bei 60–70°, der von CHAUDELON, Bull. Soc. Chim. Paris 38. 116, bei der Darst. von Trichlorphenol angewandten Temp., wurden schlechtere Ausbeuten erhalten.) Farblose Platten, Kp.₁₄ 142–144°, F. 47°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Lg., NaOH. Aus der alkal. Lsg. wird es durch CO_2 vollkommen ausgefällt. Die gesättigte, wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ nicht violett gefärbt. Geht bei Einw. von etwas mehr als der ber. Menge Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in 2,4,6-Trichlor-3-methylphenylacetat, $C_9H_7O_2Cl_3$, über. Farblose, viscose Fl., Kp. 273–274°. Verss. 2,4,6-Trichlor-m-kresol durch Einw. von $NaNO_2$ in Eg. oder durch Schütteln mit $AgNO_2$ in Ä. zu nitrieren, verliefen negativ. Durch rauch. HNO_3 wird es bei Zimmertemp. in 2,6-Dichlortoluchinon, $C_7H_5O_2Cl_2$, übergeführt. In besserer Ausbeute (72% der Theorie) entsteht dieses Chinon durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Eg. bei 0°. Gelbe Krystalle (aus Lg. oder A.), F. 103°. CLAUS u. SCHWEITZER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 931) erhielten dasselbe Chinon durch Oxydation von Dichlor-m-kresol. Durch Reduktion mit SO_2 in W. wurde es in 2,6-Dichlortolhydrochinon, $C_7H_8O_2Cl_2$ (F. 171°), übergeführt.

III. 4-Chlorimino-2,6-dibromtoluchinon. Bei Einw. von etwas mehr (10%) als der ber. Menge $NaNO_2$ auf eine Lsg. von 2,4,6-Tribrom-m-kresol in Eg. bei 12–15° entsteht in einer Ausbeute von 95% ein Gemisch zweier isomerer Mononitrodibrom-m-kresole. Aus der konz. Lsg. des Gemisches in h. Chlf. scheidet sich bei Zusatz von zwei Volumen Lg. (Kp. 40–60°) 2,6-Dibrom-4-nitro-m-kresol, $C_7H_5O_2NBr_2$ (I.) aus. Ausbeute 35%. Hellgelbe Platten (aus Bzl.), F. 134°. Nach dem Verdunsten der von der p-Verb. befreiten Chlf.-Lg.-Lsg. verbleibt als Rückstand

2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol, $C_7H_5O_3NBr_2$ (II.). Ausbeute 40%. Tiefgelbe Nadeln (aus A.), F. 87° (CLAUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 61, der diese Verb. aus 6-Nitro-m-kresol durch Bromieren darstellte, gibt F. 93° an). Durch Reduktion der p-Nitroverb. mit $SnCl_2$ und HCl wurde *2,6-Dibrom-4-amino-m-kresol*, $C_7H_7ONBr_2$, erhalten. Farblose Krystalle (aus A.), F. 176° (ZINCKE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 564; C. 1900. II. 435, gibt F. 116° an, was entweder auf einem Druckfehler, oder darauf beruht, daß er die o-Aminoverb. (siehe später) in Händen hatte). Hydrochlorid, farblose Nadeln (aus HCl-haltigem W.), schwärzt sich beim Erhitzen über 225° ohne zu schm., ll. in W., NaOH, A., fast unl. in Chlf. — *2,6-Dibrom-4-benzoyl-amino-m-kresol*, $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$, entsteht beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN



mit 2,5 Mol. $C_6H_5 \cdot COCl$. Farblose Krystalle (aus h. Chlf. + Lg.), F. 198°, l. in A., Chlf., Bzl., weniger l. in Lg., unl. in W. (vgl. unten das abweichende Verhalten beim 2,4-Dibrom-6-amino-m-kresol). Schüttelt man 2,6-Dibrom-4-amino-m-kresol in alkal. Lsg. 10 Min. lang mit der äquimolekularen Menge Chlorkohlensäureäthylester und säuert nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen mit verd. HCl an, so erhält man *3,5-Dibrom-6-methyl-4-hydroxyphenylurethan*, $HOC_6H_3Br_2(CH_3)NHCO_2C_2H_5$. Bräunliche Masse (aus Chlf. + Lg.), F. scharf 155°, ohne Veränderung l. in NaOH. Daß die NH_2 -Gruppe in 2,6-Dibrom-4-amino-m-kresol in p-Stellung zur OH-Gruppe steht, geht daraus hervor, daß bei der Oxydation mit Kaliumdichromat u. Eg. das von CLAUS und DREHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 370) durch Oxydation von 2,4,6-Tribrom-m-kresol dargestellte *2,6-Dibromtoluchinon* (F. 117°) entsteht. CLAUS und HIRSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 60) geben 116° als F. des entsprechenden Hydrochinons an. Diese Angabe beruht wahrscheinlich auf einem Irrtum, da Hydrochinone meist bedeutend höher schm., als ihre Chinone. Vf. erhielt durch Reduktion des (auch aus 2,4,6-Tribrom-m-kresol dargestellten) 2,6-Dibromtoluchinons durch Reduktion mit wss. SO_2 -Lsg. ein aus W. in farblosen Krystallen kryst. *Hydrochinon*, das konstant bei 150° schm.

4-Chlorimino-2,6-dibromtoluchinon, $O_2C_6H_3Br_2(CH_3) : NCl$, wurde aus dem Hydrochlorid des *2,6-Dibrom-4-amino-m-kresol* und $NaOCl$ -Lsg. in der üblichen Weise in einer Ausbeute von 85% erhalten. Gelbe, hexagonale Platten (aus Lg., Kp. 40–60°), F. 86°.

2,4-Dibrom-6-amino-m-kresol, $C_7H_7ONBr_2$, aus der 6-Nitroverb. durch Reduktion mit $SnCl_2$ u. HCl. Bräunliche Säulen (aus Chlf. + Lg.), l. in A., Chlf., in NaOH mit dunkelbrauner Farbe. Hydrochlorid, $C_7H_7ONBr_2 \cdot HCl$ (aus A.), wl. in Chlf., ll. in NaOH. — *2,4-Dibrom-3-methyl-6-benzylaminophenylbenzoat*, $C_{21}H_{15}O_3NBr_2$, entsteht aus dem o-Aminokresol beim Benzoylieren mit 2,5 Mol. $C_6H_5 \cdot COCl$ nach SCHOTTEN-BAUMANN. Farblose Krystalle (aus A.), F. scharf 188°, ll. in Chlf., Ä.; weniger l. in Lg.; unl. in NaOH. — *3,5-Dibrom-4-methyl-o-hydroxyphenylurethan*, $HOC_6H_3(CH_3)Br_2NHCO_2C_2H_5$, aus dem o-Aminokresol u. Chlorkohlensäureäthylester, bräunliche Krystalle (aus Chlf. + Lg.), F. scharf 169°, ll. in A., unverändert l. in NaOH.

Nach LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1524) geben o-Aminophenole mit Essigsäureanhydrid Äthenylaminophenole (Anhydrobasen), $O-C_6H_4-N=C-CH_3$, während aus p-Aminophenolen Diacetylderivate, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NHC(=O)CH_3$, entstehen. 2,4-Dibrom-6-amino-m-kresol gibt beim Erwärmen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid *2,4-Dibrom-3-methyl-6-acetylaminophenylacetat*, $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$. Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. scharf 216°, l. in Chlf., Lg., unl. in NaOH. Daß die Base trotzdem ein o-Aminophenolderivat ist, ergibt sich aus dem Verhalten des Aminophenyläthylcarbonats. Nach UPSON (Amer. Chem. Journ. 32. 13; C. 1904. II. 695) lagern sich alle Aminophenyläthylcarbonate aus o-Aminophenolen beim Auflösen ihrer Hydrochloride in W. in o-Hydroxyphenylurethane um, die p-Aminophenolderivate dagegen nicht. — *2,4-Dibrom-3-methyl-6-nitrophenyläthylcarbonat*, $O_2NC_6H_3Br_2(CH_3)OCO_2C_2H_5$, wurde durch Einw. von 1,25 Mol. Chlorkohlensäureäthylester auf eine die theoretische Menge NaOH enthaltende Lsg. von 2,4-Dibrom-6-nitro-m-kresol in W. erhalten. F. 43–45° (gereinigt durch Eingießen der Eg.-Lsg. in W.), sll. in A., Ä., Chlf., Lg., Eg. Reduziert man dieses Phenyläthylcarbonat mit Sn und konz. HCl in Eg. und läßt die mit 2 Volumen W. versetzte Lsg. über Nacht stehen, so wandert die $CO_2C_2H_5$ -Gruppe von der Phenolgruppe an die NH_2 -Gruppe; denn es entsteht dasselbe 3,5-Dibrom-4-methyl-o-hydroxyphenylurethan (F. 169°), das aus dem o-Aminokresol und Chlorkohlensäureester erhalten worden war (siehe oben). Auf die angegebene Weise kann die gegenseitige Stellung der OH- und NH_2 -Gruppe in Aminophenolen leichter und sicherer bestimmt werden, als nach der LADENBURGSchen Methode.

IV. Die drei Chloriminochlortoluchinone. Beim Nachweis der Struktur der aus 4-Chlortoluchinon erhaltenen stereoisomeren Oxime fanden KEHRMANN und TICHVINSKY (LIEBIGS Ann. 303. 20; C. 98. II. 1263), daß bei der Reduktion der Oxime mittels $SnCl_2$ ein Chloraminokresol entsteht, das identisch ist mit dem Reduktionsprod. der durch Chlorieren von 6-Nitro-m-kresol erhaltenen Verb. KEHRMANN nimmt an, daß bei der letzteren Rk. Cl in p-Stellung zum Methyl eintritt, und erteilt deshalb den Oximen die stereoisomeren Formeln III. und IV. Bei den Verss. zur Darst. der diesen Oximen entsprechenden stereoisomeren Chloriminochinone erhielt Vf. aus 6-Nitro-m-kresol ein Chloraminokresol, dessen F. (166–167°) mit dem von KEHRMANN angegebenen (F. 206–207°) nicht übereinstimmt. Dagegen wurde eine Base, F. 206–207°, bei der Reduktion der nach den Angaben KEHRMANNs dargestellten Oxime erhalten. Die Identität dieser Base mit der von KEHRMANN beschriebenen wurde durch Darst. des Acetylderivates, Chinons, Hydrochinons und eines Dibenzoats nachgewiesen. Bei der Oxydation mit $HClO$ gab dieses Chloraminokresol ein Chloriminochinon, F. 91°, während aus dem Chloraminokresol, F. 166–167°, ein Chloriminochinon, F. 87°, entstand. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Iminochloride nicht stereoisomer, sondern wie die beiden Chloraminokresole strukturisomer sind. Das aus KEHRMANNs Chloraminokresol, F. 206–207°, erhaltene Chloriminochinon, F. 91°, ist *6-Chlorimino-4-chlortoluchinon* (V.), das aus dem Chloraminokresol, F. 166–167°, dargestellte Chloriminochinon, F. 87°, dagegen ist *6-Chlorimino-2-chlortoluchinon* (VI.). Ein drittes Chloriminotoluchinon, F. 65°, wurde aus 2-Methyl-4-amino-5-chlor-o-kresol erhalten und hat die Struktur VII. (*4-Chlorimino-2-methyl-5-chlorchinon*).

Bei den Verss. zur Chlorierung von 6-Nitro-m-kresol konnte, trotzdem so genau wie möglich die Angaben KEHRMANNs befolgt wurden, nur die in o-Stellung zur CH_3 -Gruppe chlorierte Verb. erhalten werden. Daß unter anderen Versuchsbedingungen Cl auch in p-Stellung zur CH_3 -Gruppe eintreten könnte, geht daraus hervor, daß Vf. beim Chlorieren von o-Nitrotoluol 2 Chlorderivate erhielt, die Cl in o- und in p-Stellung zur CH_3 -Gruppe enthalten, während nach den Angaben

von JANSON (DRP. 107505; C. 1900. I. 1110) nur die in o-Stellung chlorierte Verb. entsteht (s. unten).

Daß das Chloriminochlortoluchinon, F. 65°, die Struktur VII. besitzt, geht daraus hervor, daß es aus m-Nitro-p-toluidin auf dem folgenden Wege erhalten werden konnte. m-Nitro-p-toluidin wurde mittels der SANDMEYERSCHEN Rk. in m-Nitro-p-chlortoluol übergeführt. Die Nitroverb. wurde durch elektrolytische Reduktion und Umlagerung in konz. H_2SO_4 nach GATTERMANN (GATTERMANN und KAISER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2599) in Chloraminokresol (*4-Chlor-3-amino-6-hydroxytoluol*, F. 197—199°), übergeführt, und aus diesem wurde direkt das Chlorimid dargestellt. KEHRMANN hat keinen strikten Beweis dafür erbracht, daß das sogenannte p-Chlortoluchinon, aus dem die stereoisomeren Oxime erhalten wurden, tatsächlich Cl in p-Stellung zur CH_3 -Gruppe enthält. Daß aber die Annahme KEHRMANN'S zutrifft, geht daraus hervor, daß Vf. dieses Chinon durch Oxydation des in der oben angegebenen Weise dargestellten 4-Chlor-3-amino-6-hydroxytoluols erhielt. Da demnach die p-Stellung des Cl-Atoms feststeht, muß das Chlorimid, F. 91°, die Struktur V. oder VII. besitzen. Da die Struktur des Chlorimids, F. 65° und der Formel VII. entspricht, die beiden Chloraminokresole, F. 197—198° und 206—207°, aus denen die Chlorimide entstehen, nur strukturiomer, aber nicht stereoisomer sein können, so müssen auch die beiden Chlorimide strukturiomer sein, woraus sich die Formel V. für das Chlorimid, F. 91°, ergibt. Das Chloraminokresol, F. 206—207°, ist demnach *4-Chlor-6-amino-3-hydroxytoluol*. Daß bei dem zuerst aus dem Chlorierungsprod. des p-Nitro-m-kresols erhaltenen dritten Chlorimid, F. 87°, sich Cl in o-Stellung zur CH_3 -Gruppe befindet, folgt daraus, daß o-Chlor-o-nitrotoluol bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lsg. in ein Aminokresol übergeht, das bei der Oxydation dasselbe Chlortoluchinon (F. 55°) gibt wie das Chloraminokresol, F. 166—167°. Die Stellung der Chlorimidgruppe ergibt sich aus der Darst. des Chlorimids aus p-Nitro-m-kresol. Die Struktur dieses Chlorimids entspricht demnach der Formel VI.

2-Chlor-4-benzoylamino-5-methylphenylbenzoat, $C_{21}H_{19}O_3NCl$, entsteht aus dem KEHRMANN'SCHEN Aminokresol, F. 206—207°, beim Benzoylieren mit 3 Mol. C_6H_5COCl nach SCHOTTEN-BAUMANN. Farblose Krystalle (aus A.), F. 220°, l. in Chlf., Ä., unl. in NaOH. — *6-Chlorimino-4-chlortoluchinon*, $C_7H_5ONCl_2$ (V.), strahlenförmig angeordnete Nadeln (aus Lg.), F. 91°, ll. in A., Chlf., Lg. Wird in w. alkoh. Lsg. durch $SnCl_2$ in konz. HCl leicht zum entsprechenden Chloraminokresol reduziert. — *3-Chlorimino-4-chlortoluchinon*, $C_7H_5ONCl_2$ (VII.), bräunliche, warzenartige Knoten (aus Lg.), F. 65°, l. in A., Ä., Chlf., Lg.

2-Chlor-6-nitro-m-kresol, $C_6H_2(CH_3)Cl(OH)(NO_2)^2$, entsteht aus 6-Nitro-m-kresol (STAEDEL, KOLB, LIEBIGS Ann. 259. 210; C. 90. II. 1001, fast farblose Nadeln, aus h. W., F. 127—129°) beim Chlorieren nach KEHRMANN (l. c.). Farblose Krystalle (aus Bzl.), F. scharf 133°, ll. in A., l. in Bzl., Lg., Chlf., swl. in W. Geht bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in *2-Chlor-6-amino-m-kresol*, C_7H_5ONCl , über. Fast farblose Krystalle (aus 75%ig. A.), F. 166—167°, l. in A., Bzl., Chlf., NaOH. Hydrochlorid, $C_7H_5ONCl \cdot HCl$, fast farblose Krystalle, die sich beim Erhitzen über 225° dunkel färben, aber noch bei 250° nicht schm., ll. in HCl-haltigem W., A. und in NaOH. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (1,5 Mol.) und Natriumacetat geht das Aminokresol in *4-Acetamino-5-methyl-6-chlorphenylacetat*, $C_{11}H_{12}O_3NCl$, über. Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 178°, unl. in NaOH. — *o-Chlortoluchinon*, $O^3 : C_6H_2(CH_3)Cl^2 : O^6$, entsteht aus dem Aminokresol beim Behandeln mit k. Dichromatgemisch, oder besser beim Vermischen einer schwach sauren Lsg. des Hydrochlorids mit $FeCl_3$ -Lsg. und Dest. mit Wasserdampf. Krystalle (aus Lg.), F. 55°, sll. in A., Chlf., Lg., etwas l. in W. (o-Chlortoluchinon war bisher noch unbekannt. p-Chlortoluchinon, F. 105°, ist von SCHNITER, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 20. 2286, m-Chlortoluchinon, F. 90°, von CLAUS und SCHWEITZER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 38, 328, dargestellt worden.) Bei der Reduktion mit SO₂ und W. entsteht 2-Chlortolhydrochinon, C₆H₃(CH₃)¹Cl²(OH)₂³. Farblose Blättchen (aus W.), F. 173°, l. in A., weniger l. in Chlf., Lg., Bzl. L. in NaOH mit anfangs grüner, schnell dunkelrot werdender Farbe. Färbt sich etwas an der Luft. — 6-Chlorimino-2-chlortoluchinon, C₇H₅ONCl₂ (VI.). Gelbe Krystalle, F. 87°.

Nach JANSON (l. c.) entsteht bei Einw. von 1 Mol. Cl₂ auf trockenes 2-Nitrotoluol eine bei 236—238° sd., bei 37° schm. Cl-Verb., die er als 2-Nitro-6-chlortoluol bezeichnet. Vf. erhielt bei den gleichen Versuchsbedingungen eine bei 236 bis 238° sd. Fl., aber keine Krystalle. Durch Sn und HCl wurde diese Nitroverb. zum Toluidin reduziert und dieses acetyliert. Die Krystalle der Acetylverb. konnten durch Umkrystallisieren aus W. in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die schwerer l. scharf bei 154° schm. Krystalle (aus Chlf. + Lg.) gab. (6-Chlor-2-acetoluid schm. nach JANSON, l. c., bei 157—159°.) Die in W. leichter l. Fraktion schm. nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 130—131°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chlf. + Lg. bei 136—137°. Sie erwies sich als identisch mit dem nach den Angaben von GOLDSCHMIDT und HONIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2440) dargestellten 4-Chlor-2-acetoluid. Es ergibt sich daraus, daß beim Chlorieren von 2-Nitrotoluol entgegen den Angaben JANSONS (l. c.) Cl sowohl in o-, als in p-Stellung zum Methyl eintritt, so daß 4-Chlor-2-nitrotoluol neben 6-Chlor-2-nitrotoluol entsteht. Die Ggw. der beiden Verb. in dem bei 236 bis 238° sd. Öl wurde auch dadurch nachgewiesen, daß die Nitroverb. durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lsg. in die Aminokresole übergeführt und diese zu den Toluchinonen oxydiert wurden. Aus dem Gemisch der Toluchinone konnte sowohl das bei 105° schm. 4-Chlortoluchinon, als auch das bei 55° schm. 2-Chlortoluchinon (identifiziert als Hydrochinon, F. 174—175°) isoliert werden. (Amer. Chem. Journ. 46. 417—56. November 1911.)

ALEXANDER.

William Lloyd Evans und Edgar John Witzemann, *Die Oxydation von m-Nitrobenzoylformaldehyd*. Diese Studie über substituierte Benzoylcarbinole ist angestellt, um zu sehen 1., ob der allgemeine Reaktionsverlauf bei substituierten Benzoylcarbinol der gleiche ist, als bei Benzoylcarbinol, und 2., welchen Einfluß in den Ring eingeführte Substituenten bei der Einw. der angegebenen oxydierenden Agenzien ausüben. Die vorliegende Abhandlung behandelt den Reaktionsverlauf bei der Oxydation von m-Nitrobenzoylformaldehyd (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 404; C. 1908. I. 1543). Die Verss. ergaben folgendes: 1. m-Nitrobenzoylformaldehyd ist aus m-Nitrobenzoylcarbinol und Kupferacetat herstellbar. — 2. Beim Behandeln mit KMnO₄ allein oder bei Ggw. von kaus. Alkalien, mit Kaliumferrocyanid u. Alkali, frisch gefälltem HgO u. Alkali u. frisch gefälltem Ag₂O u. Alkali entsteht ausschließlich m-Nitrobenzoesäure. — 3. Frisch gefälltes HgO und Ag₂O werden bei Abwesenheit von Alkali nicht reduziert. — 4. Bei 100° reagieren beide wie in 2.—5. Heiße wss. Lsg. von Kupferacetat gibt zur B. von m-Nitromandelsäure Veranlassung. — 6. Dieselbe Rk. spielt sich beim Behandeln des Aldehyds mit Alkali ab. Die Rkk. des m-Nitrobenzoylformaldehyds sind denen des Carbinols analog. Die zweifach nitrosubstituierten Verb. sind empfindlicher gegen Reagenzien in Ggw. von Alkali. Bei der Oxydation des Aldehyds zeigt sich eine größere Tendenz zur B. der m-Nitrobenzoesäure als beim Carbinol.

Experimentelles. m-Nitrobenzoylformaldehyd. 3 g m-Nitrobenzoylcarbinol (1 Mol.) in 300 ccm W. werden mit 9 g (3 Mol.) Kupferacetat in 150 ccm W. versetzt. Nach 14-tägigem Stehen wird vom gebildeten CuO abfiltriert u. der Aldehyd durch Ausäthern gewonnen. Ein dickes, viscoses, strohgelbes Öl resultiert; zur Entfernung der Essigsäure wird mit W. und CaCO₃ geschüttelt. Die Ausbeute

beträgt 2,7 g. 10 g ω -Monobrom-m-nitroacetophenon werden in 500 ccm W. suspendiert und mit 1 Mol. (6,9 g) AgNO_3 , 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Extraktion mit Ä. werden 6,0 g des Aldehyds erhalten. Bei längerem Kochen bildet sich eine größere Menge von m-Nitrobenzoesäure. PbNO_3 kann anstatt AgNO_3 benutzt werden. Die Eigenschaften des erhaltenen Aldehyds stimmen mit denen des von PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2557) erhaltenen Prod. überein. Eine Krystallisation des Aldehyds ist nicht möglich. Selbst bei vermindertem Druck tritt bei der Dest. Zers. ein. FEHLINGSche Lsg. oder ammoniakal. Silbernitratlsg. wird nicht reduziert. Osazon des Carbinols: F. 223°. Aus dem Aldehyd wird mit Phenylhydrazin ein dem Osazon des Carbinols identisches Osazon erhalten.

n-Nitrobenzoylformaldehyd unterscheidet sich vom Carbinol durch sein Verhalten gegen Kaliumferricyanid u. Alkali u. HgO ohne Ggw. von Alkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1772—78. Nov. [9/9.] 1911. Columbus, Ohio, Chem. Lab. of the Ohio State Univ.)
STEINHORST.

Franz Kunckell, *Über das o-Oxyacetophenon, o-Oxy-5-chloracetophenon und einige Chlorchalkone und Chlorflavone.* (Mit Albert Fürstenberg.) In dem 5-Amino-2-oxyacetophenon wird die Aminogruppe nach SANDMEYER durch Cl, Br, CN etc. ersetzt, um aus diesen o-Oxyacetophenonderivaten Chalkone, Flavone u. Cumarone darzustellen. — Das o-Oxyacetophenon (FRIES, FINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4271; C. 1909. I. 377) erhält man, wenn man 5-Acetamino-2-oxyacetophenon mit 20%ig. HCl kocht, das erhaltene salzsaure Salz des Aminoxyacetophenons in wss. Lsg. diazotiert und die Diazoniumchloridlsg. in alkal. Zinnoxidullsg. einträgt. Öl, Kp_{717} 213°. — 2-Oxy-5, ω -dichloracetophenon, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus dem 2-Oxy-5-amino- ω -chloracetophenon dargestellt. Nadeln, F. 64°; krystallisiert leicht aus PAe. und A. — 5-Brom-o-oxy- ω -chloracetophenon, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{ClBr}$. Gelbliche Nadeln, F. 68°; riecht jodoformähnlich. — 5-Chlor-2-oxychalkon, $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus der obigen Dichlorverb., Benzaldehyd und 30%ig. NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 108°, ll. in A., Chlf., Ä., PAe. u. Xylol, l. in verd. NaOH mit hellgelber Farbe, in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. — 5-Chlor-2-oxychalkondibromid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Chalkon und Brom in Chlf. Wüffel aus A., F. 185°; ll. in Chlf., etwas weniger l. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3654—56. 29/12. [12/12.] 1911. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

Berthold Rassow und **Fritz Burmeister**, *Über β -Phenyl- α -chlormilchsäure und Phenylacetaldehyd.* Die Vff. berichten über die Erfahrungen, die sie bei der Bereitung von Phenylacetaldehyd und der gewöhnlich als Zwischenprod. dienenden β -Phenyl- α -chlormilchsäure gemacht haben. Bei der älteren Darst. letzterer S. durch Anlagern von unterchloriger S. an zimtsaures Natron in wss. Lsg. erhält man stets neben krystallinischer S. eine ölige S., welche fast die gleichen Eigenschaften besitzt, aber zu viel Chlor enthält. Aber nicht nur der aus der öligen S., sondern auch der aus der auf diesem Wege gewonnenen krystallinischen S. dargestellte Phenylacetaldehyd war stets halogenhaltig, es muß also vorher eine Chlorsubstitution im Kern eingetreten sein. Diese Schwierigkeiten konnten durch Anwendung von unterchloriger S. in statu nascendi überwunden werden. Die vorher genannte ölige S. ist also weiter nichts als eine durch chlorreichere Substanzen verunreinigte Phenylchlormilchsäure.

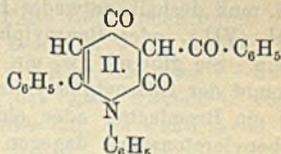
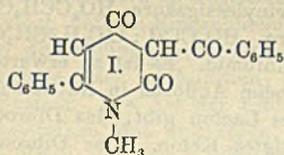
Experimentelles. β -Phenyl- α -chlormilchsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$. Darst. aus zimtsaurem Kalium und einer aus Chlorkalk dargestellten Lsg. von Kaliumhypochlorit durch Einleiten von CO_2 . Weiße Blättchen mit 1 Vol. H_2O aus W. F. 56—57°. Liefert beim Trocknen über H_2SO_4 oder bei 50 oder 100° wasserfreie Säure

vom F. 86°, die aus trockenem Chlf. umkrystallisiert werden kann. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der wasserhaltigen S. aus trockenem Chlf. erhält man wasserfreie Säure vom F. 102—103°, die auch aus der niedrig schm. wasserfreien S. beim Stehen an trockener Luft entsteht. — $C_6H_9O_3Cl, NH_3$. Weiße Blättchen. F. 185° unter Zers., sl. in W., zwl. in A. — Anilinsalz $C_6H_9O_3Cl, C_6H_5NH_2, H_2O$. Rhombische Blättchen aus Ä. F. 82°, ll. in W., A. und Ä.

Phenylacetaldehyd. Aus Phenylchlormilchsäure und Natronlauge. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{16} 86°. Ergab keine stimmenden Analysen. Verharzt beim Stehen an der Luft allmählich zu einem wachsartigen Prod., das beim Behandeln mit Ä. eine kleine Menge einer *Verb. C, H, O* liefert. Würfelähnliche Krystalle aus Ä. F. 148°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 473—89. 21/10. 1911. Leipzig. Technol. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, *Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydrobenzoylessigsäure.* (Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridonderivate.) Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2826; C. 1911. II. 1644) gezeigt haben, entsteht bei der Einw. von NH_3 auf Dehydrobenzoylessigsäure das Lactam dieser S. In analoger Weise reagieren Methylamin und Anilin unter B. der Lactame I. u. II. Abweichend von dem Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure lassen sich das Methyl- und Phenyllactam nicht mittels alkoh. KOH zu den entsprechenden Diphenylpyridoncarbonsäuren isomerisieren. Ihre Konstitution ist dadurch bewiesen, daß sie sich aus dem Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure mittels Methylamin, bezw. Anilin darstellen und umgekehrt durch NH_3 in dieses Lactam überführen lassen.



N-Methylactam der Dehydrobenzoylessigsäure (I). Aus der Dehydrobenzoylessigsäure oder ihrem Lactam, bezw. Phenyllactam mittels alkoh. Methylamin. Krystalle aus A., F. 188°; ll. in k. Bzl., sl. in Chlf., fast unl. in Ä., l. in wss. Alkalien bei längerem Stehen. $FeCl_3$ gibt bei mehrstdg. Stehen eine rote Färbung. Gibt mit alkoh. NH_3 das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure und beim Erwärmen mit alkoh. Anilin das N-Phenyllactam. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° neben anderen Prodd. das α, α -Diphenyl- γ -pyridon. — *N-Phenyllactam der Dehydrobenzoylessigsäure.* Aus der Dehydrobenzoylessigsäure mittels alkoh. Anilins oder beim Erwärmen des Lactams, bezw. N-Methylactams der Dehydrobenzoylessigsäure mit alkoh. Anilin. Gelbe Krystalle aus A., F. 203°; ll. in Anilin, Chlf. u. w. Bzl., fast unl. in Ä. und Lg., l. in alkoh. KOH mit roter Farbe. Färbt sich mit $FeCl_3$ nach einigen Stdn. rot. Gibt beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° neben anderen Prodd. das α, α -Diphenylpyron. Bei der Einw. von alkoh. NH_3 entsteht das Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure; alkoh. Methylamin lieferte das entsprechende Methylactam. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3648—54. 29/12. [1/12.] 1911. Odessa. Univ.)

SCHMIDT.

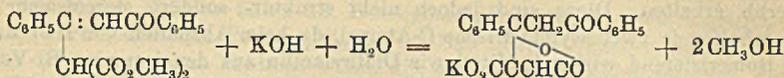
E. P. Kohler, *Ungesättigte δ -Ketosäuren.* Die vorliegende Unters. ungesättigter δ -Ketosäuren wurde ausgeführt, um die Art der Addition an das konjugierte System $C:C:O$ in solchen Verb. festzustellen, bei denen sowohl der Addend, als auch die ungesättigte Kette Teile desselben Moleküls sind. Die Addition muß dabei in einer Ringschließung bestehen. Ungesättigte δ -Ketosäuren wurden gewählt, weil

die Lactonbildung in der Regel spontan verläuft, u. weil der Lactonring bei diesen SS. in β -, γ - und δ -Stellung geschlossen werden kann.

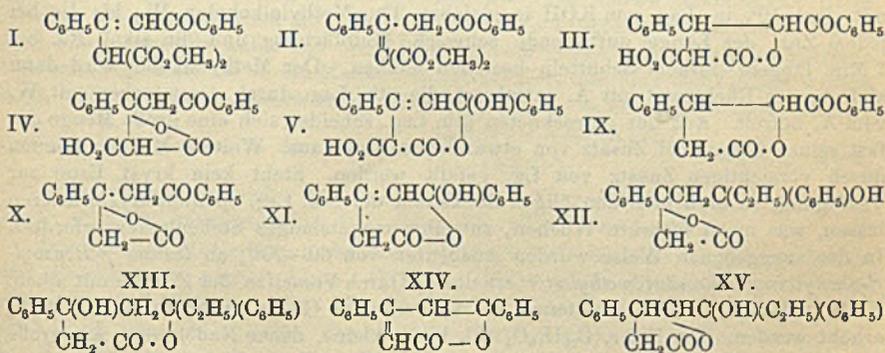
Ungesättigte δ -Lactonsäuren sind noch unbekannt. Sie können ohne große Schwierigkeiten nach den gleichen Methoden erhalten werden, wie die entsprechenden gesättigten SS. oder durch Einführen von Br in die gesättigten Ketosäuren u. Abspalten von HBr aus den Bromprodd.

Versetzt man α -Brombenzalacetophenon mit in Ä. suspendiertem Natriummalonsäuremethylester, so ist eines der Prodd. ein ungesättigter δ -Ketoester, dem entweder die Formel I. oder II. zukommt. Da sich Verb. dieser Art sehr leicht umlagern, läßt sich zwischen beiden Formeln nicht mit Sicherheit entscheiden, doch gibt Vf. wegen der Art der Darst. u. dem Verhalten beim Verseifen der Formel I. den Vorzug. Durch alkoh. KOH wird dieser Ester schnell verseift, und es entsteht bei Ggw. von überschüssiger Lauge das erwartete Dikaliumsalz. Dagegen tritt die Lactonbildung so leicht ein, daß die entsprechende S. nicht erhalten werden kann. Das Dikaliumsalz geht beim Auflösen in W. in das Salz einer monobasischen S. von der Formel $C_{18}H_{14}O_5$ über. Diese Lactonsäure kann, je nach der Art der Ringschließung, eine der drei Formeln III., IV. und V. besitzen. Oberhalb 170° spaltet diese S. schnell CO_2 ab u. gibt in der Hauptsache zwei Prodd.: ein gesättigtes Lacton, F. 93° , von der Zus. $C_{17}H_{14}O_3$ und eine mit dem Lacton isomere ungesättigte S. Sättigt man eine methylalkoh. Lsg. dieser S. mit HCl, so entsteht der Methylester einer Chlorsäure, die bei der Reduktion γ -Benzoyl- β -phenylbuttersäuremethylester gibt. Dies zeigt, daß beim Erhitzen keine Wanderung von Gruppen stattgefunden hat, und daß das Cl-Derivat Benzoylchlorphenylbuttersäuremethylester, $C_6H_5CCl(CH_2CO_2CH_3)CH_2COC_6H_5$ (VI.), ist. Die ungesättigte S. muß deshalb entweder Benzoylphenylvinylelessigsäure, $HO_2CCH_2C(C_6H_5):CHCO_2C_6H_5$ (VII.), oder Benzoylphenylcrotonsäure, $HO_2CCH:C(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$ (VIII.), sein. Sie gibt mit Br_2 ein beständiges Dibromid. Es ist zu erwarten, daß das Dibromid der Benzoylphenylvinylelessigsäure beim Auflösen in Natriumcarbonat entweder ein Bromlacton oder ein ungesättigtes Lacton gibt, das Dibromid der Benzoylphenylcrotonsäure dagegen ein ungesättigtes Keton. Das Dibromid der ungesättigten S. löst sich leicht in Natriumdicarbonat. Die klare Lsg. wird aber fast sofort milchig infolge der Ausscheidung einer indifferenten Br-Verb., u. in sehr kurzer Zeit geht diese quantitativ in ein ungesättigtes Lacton über. Die ungesättigte S. ist demnach Benzoylphenylvinylelessigsäure (VII.). Sie macht gewöhnlich ca. 40% des beim Erhitzen der Ketolactonsäure entstehenden Prod. aus. Ihr K-Salz ist das einzige Prod., daß beim Auflösen des Lactons F. 93° in alkoh. KOH entsteht. Da demnach eine Wanderung der C_6H_5 - und C_6H_5CO -Gruppe bei der Lactonbildung nicht stattgefunden hat, muß das Lacton eine der drei Formeln IX., X., XI. besitzen. Jedes dieser drei Lactone könnte Benzoylphenylvinylelessigsäure geben, doch ist es wenig wahrscheinlich, daß die beim Aufspalten des γ -Lactons IX. entstehende α -Hydroxysäure sehr leicht W. abspaltet. Aus Benzoylphenylbuttersäure konnten durch Bromieren u. Abspalten von HBr (d. h. auf dem für die Darst. von γ -Lactonen gebräuchlichsten Wege) zwei stereoisomere Lactone erhalten werden, von denen sich keins als identisch mit dem Lacton F. 93° erwies. Es kommen deshalb für das Lacton F. 93° nur die beiden Formeln X. und XI. in Betracht, von denen die letztere ausscheidet, weil bei der Einw. von C_6H_5MgBr zwei stereoisomere Hydroxylactone erhalten wurden. Das Lacton F. 93° ist demnach ein β -Lacton. Die Formel findet ihre Bestätigung in folgendem: Bei Einw. von HBr auf Benzoylphenylvinylelessigsäure entsteht eine Bromsäure, die sehr unbeständig ist u. Br in β -Stellung enthalten muß. Beim Auflösen dieser S. in Na_2CO_3 spaltet sie schnell Br ab. Ein kleiner Teil des Prod. bleibt als Na-Salz der ungesättigten S. in Lsg., während sich der Rest in Form eines Lactons aus-

scheidet, das sich mit dem aus der Ketolactonsäure erhaltenen Lacton F. 93° als identisch erwies. Es kann demnach kein Zweifel sein, daß auch die Ketolactonsäure ein β -Lacton ist. Die sonst nur schwer erfolgende B. des β -Lactonringes tritt hier so leicht ein, daß der Ester der zweibasischen S. durch 1 Äquivalent KOH schnell und vollkommen entsprechend der Gleichung:



verseift werden kann. Es ist dies die beste Methode zur Darst. der Ketolactonsäure. Das entstehende Prod. scheint einheitlich zu sein. Durch sehr sorgfältiges Umkrystallisieren aus absol. Ä. gelingt es aber in sehr geringer Menge (2% der Gesamtmenge) neben der erwähnten schon Ketosäure eine isomere S. zu isolieren, die mit fast allen Reagenzien dieselben Prodd. gibt, aber eine andere Krystallform besitzt und beim Erhitzen in ein Lacton, F. 124°, übergeht. Daß diesem Lacton die Formel XI. zukommt, geht daraus hervor, daß es 1. beim Sättigen der alkoh. Lsg. mit HCl denselben Benzoylphenylchlorbuttersäureester gibt, der aus dem isomeren Lacton, F. 93°, erhalten wird; daß 2. bei Einw. von alkoh. KOH das K-Salz derselben ungesättigten S. entsteht, wie aus dem Lacton, F. 93°, und daß 3. bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ein Mg-Derivat entsteht, aus dem SS. das Lacton regenerieren. Es ist nicht möglich $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ zu addieren, ohne daß der Ring geöffnet wird. Die beim Verseifen des Benzoylphenylvinylmalonsäuremethylesters entstehende zweite Lactonsäure muß demnach die durch die Formel V. wieder-gegebene δ -Lactonsäure sein. Die B. eines β - und eines δ -Lactons aus der ungesättigten Ketosäure im Gegensatz zu allen anderen ungesättigten SS., die γ -Lactone geben, zeigt, daß die Ringschließung in diesem Falle vollkommen durch die Eigenschaften des konjugierten Systems $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ bestimmt wird. Daß β -Lacton ist das Ergebnis einer 1,4-Addition, das δ -Lacton das Ergebnis einer 1,2-Addition an dieses System. Die Art der Addition bei Rkk., bei denen Addend u. ungesättigte Kette demselben Mol. angehören, ist demnach dieselbe, als wenn sie in Form getrennter Verbb. zusammengebracht werden.



Experimentelles. γ -Benzoyl- β -phenyläthylmalonsäuremethylester (vgl. KOHLER, HARITAGE, MACLEOD S. 82) wurde durch Kondensation von Benzalacetophenon und Malonsäuremethylester bei Ggw. von Piperidin in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten. γ -Benzoyl- β -phenyläthylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wurde sowohl durch direkte Kondensation, als auch durch Verestern der aus dem Methylester dargestellten S. mit äthylalkoh. HCl dargestellt. Zerbröckelnde Nadeln (aus A.), F. 65°, ll. in den gebräuchlichen organ.

Lösungsmitteln außer Lg. Die Ester der Benzoylphenyläthylmalonsäure haben zwei durch Br ersetzbare H-Atome, von denen jedoch das eine (an dem der COC_6H_5 -Gruppe benachbarten C-Atom) bedeutend leichter ersetzt wird, da Substituenten die Beweglichkeit von H in Malonestern verringern. Sowohl aus dem Methyl-, als auch aus dem Äthylester wurden bei der Einw. von Br in Chlf. oder CCl_4 isomere Br-Verbb. erhalten. Diese sind jedoch nicht struktur-, sondern stereoisomer (die Ester erhalten je zwei asymmetrische C-Atome), da beim Abspalten von HBr durch nicht isomerisierend wirkende Mittel wie Diäthylanilin aus den isomeren Br-Verbb. derselbe ungesättigte Ester entsteht. Die beiden γ -Benzoyl- γ -brom- β -phenyläthylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBrCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, konnten nur schwer getrennt werden. Aus der methylalkoh. Lsg. scheiden sich Nadeln, F. 88° , aus. Aus dem Filtrat wird ein Öl erhalten, das erst nach mehrwöchentlichem Stehen erstarrt und dann durch Ä.-Lg.-Gemisch in die höher schm. (F. 88°) und eine niedriger schm. Modifikation (große Prismen oder Tafeln, F. 43°) zerlegt werden konnte. Die beiden isomeren γ -Benzoyl- γ -brom- β -phenyläthylmalonsäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$, können leicht durch Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden. 1. Modifikation: Nadeln, F. 113° , 2. Modifikation: Platten oder Prismen, F. 87° . Das zweite ersetzbare H-Atom kann durch Br substituiert werden, indem man Lsgg. der Monobromderivate in CCl_4 entweder mit Br kocht, oder längere Zeit der Wrkg. des direkten Sonnenlichtes aussetzt. Es entsteht γ -Benzoyl- α , γ -dibrom- β -phenyläthylmalonsäuremethylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBrCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CBr}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, in 2 stereoisomeren Modifikationen, die durch Krystallisation aus A. getrennt werden können. Schwerer 1. Modifikation: Nadeln, F. 132° ; 11. Modifikation: große Tafeln, F. 94° . Trotzdem die Monobromderivate der Benzoylphenyläthylmalonester sehr leicht HBr abspalten, können die ungesättigten Ester nur schwer in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden, weil die ungesättigten Ester durch fast alle HBr abspaltenden Reagenzien sehr leicht isomerisiert werden, und kleine Mengen von Verunreinigungen die Ausscheidung der Ester in fester Form sehr erschweren. Zu den am meisten befriedigenden Resultaten führte die folgende Methode:

Eine sd. Lsg. des Esters in 4 Tln. Methylalkohol versetzt man in kleinen Mengen mit einer 10%ig. Lsg. von KOH in gleichen Tln. Methylalkohol u. W., bis die bei jedem Zus. der Lauge auftretende schwache Gelbfärbung und die alkal. Rk. bei 1 Min. langem starkem Schütteln bestehen bleiben. Der Methylalkohol wird dann abdest., der Rückstand mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. durch Auswaschen mit W. vom A. befreit. Aus der getrockneten äth. Lsg. scheidet sich eine große Menge des fast reinen Esters bei Zusatz von etwas kryst. Ester aus. Weitere Mengen können durch vorsichtigen Zusatz von Lg. gefällt werden. Steht kein kryst. Ester zur Verfügung, so muß man den öligen Rückstand der äth. Lsg. spontan krystallisieren lassen, was meist mehrere Wochen, zuweilen monatelanges Stehenlassen erfordert. In der angegebenen Weise wurden Ausbeuten von 60–70% an festem γ -Benzoyl- β -phenylvinylmalonsäuremethylester erhalten. Durch Verseifen der Filtrate mit alkoh. KOH und Isolieren der erhaltenen Säure konnte die Gesamtausbeute auf 85–90% erhöht werden. Der Ester, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (I.), bildet kleine, flache Nadeln (aus Ä.), große durchscheinende Prismen oder Tafeln (aus Methylalkohol), F. 94° . Ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Lg. Reduziert k. KMnO_4 -Lsg. in Aceton sofort, scheint aber bei gewöhnlicher Temp. und in zerstreutem Tageslicht kein Brom aufzunehmen. Beim Erwärmen mit Br in CCl_4 oder im direkten Sonnenlicht wird HBr abgespalten, und es entsteht ein Monobromsubstitutionsprodukt, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$, Prismen oder Tafeln (aus A.), F. 141° . Beim Verseifen des Esters mit 1 Äquivalent KOH (Zusatz als 25%ig. wss. alkoh. Lsg. zur Lsg. des Esters in 5 Tln. A. und 10–12-stdg. Stehen im Eisschrank) entsteht das K-Salz, $\text{K} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5$

(vgl. theoretischen Teil). Lange, farblose Nadeln. Das Dikaliumsalz, $K_2 \cdot C_{18}H_{14}O_5 \cdot 2H_2O$, entsteht in entsprechender Weise bei Zusatz von viel überschüssiger wss. KOH (2 : 3) zur alkoh. Lsg. des Esters. Kleine, dünne Platten, ist an der Luft beständig, geht aber an sehr feuchten Sommertagen oder beim Zusatz von A.-Ä.-Gemisch zur stark alkal. wss. Lsg. in das Monokaliumsalz über. Aus den Lsgg. jedes der beiden K-Salze fällen SS. *Benzoylphenylbutyrolactonsäure*, $C_{18}H_{14}O_5$ (IV.) (aus Ä., durchscheinende Platten), $C_{18}H_{14}O_5 \cdot 2H_2O$ (aus W., kleine, glänzende Pyramiden). Bei langsamem Erhitzen schm. die wasserhaltige S. bei ca. 100°, verliert dann W., erstarrt von neuem und schm. schließlich (wie die wasserfreie S.) bei ca. 170° unter Zers.

Diphenylhydroxycrotolactonsäure, $C_{18}H_{14}O_6$ (V., vgl. theoretischen Teil). Feine Nadeln, F. (bei schnellem Erhitzen) ca. 170° unter Zers., sl. in Ä. Wird durch sd. W. zers., ist im unreinen Zustande an der Luft nicht beständig. Das durch Erhitzen der Ketolactonsäure entstehende Prod. enthält wenigstens 4 Substanzen, von denen zwei SS u. zwei indifferente Stoffe sind. Zur Isolierung der SS. gießt man das Öl, das entsteht, wenn man die Lactonsäure bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. auf 170—185° erhitzt, noch warm in einen Ä. enthaltenden Schütteltrichter und extrahiert die äth. Lsg. mit Sodalsg. Das aus der Sodalsg. durch SS. ausgeschiedene Öl erstarrt bald und kann durch Ä. oder Ä.-Lg. in zwei SS. $C_{17}H_{14}O_3$ zerlegt werden. 95—98% des Säuregemisches bestehen aus *Benzoylphenylvinyllessigsäure* (VII.). Kleine, farblose Prismen, F. 135°. Verflüssigt sich bei Berührung mit A. u. Aceton, wl. in CCl_4 , Lg., unl. in W. Reduziert sofort $KMnO_4$ und vereinigt sich mit Br und mit Halogenwasserstoffsäuren. Beim Sättigen der methylalkoh. Lsg. mit HCl entsteht γ -Benzoyl- β -chlor- β -phenylbuttersäuremethylester, $C_{18}H_{17}O_3Cl$ (VI.). Feine Nadeln, F. 131°, mäßig l. in A., Ä. Geht beim Kochen mit Zinkstaub u. Methylalkohol in Benzoylphenylbuttersäuremethylester über. Bei Einw. von Br auf eine Lsg. der ungesättigten S. in CCl_4 entsteht γ -Benzoyl- β -phenyl- β , γ -dibrombuttersäure, $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5COCHBrCBr(C_6H_5)CH_2CO_2H$, in zwei stereoisomeren Modifikationen, von denen die eine in CCl_4 swl. ist und sich beim Erkalten ausscheidet. Große, farblose Platten (aus Essigester oder Aceton, zers. sich unterhalb des F.). Beim Eindampfen des CCl_4 -Filtrates erhält man die andere Modifikation (feine Nadeln, aus alkoholfreiem Ä.), die sich gleichfalls unterhalb des F. zers. Sl. in allen Lösungsmitteln außer Lg. Beide Br-Derivate gehen beim Zusatz zu Natriumdicarbonatlg. zunächst in ein Monobromderivat über, das aber nicht gefaßt werden kann, weil es außerordentlich leicht HBr abspaltet u. in ein ungesättigtes Lacton, $C_{17}H_{12}O_3$ (wahrscheinlich das γ -Lacton, $C_6H_5C \begin{array}{l} \text{---} CHCOC_6H_5 \\ | \\ CHCOO \end{array}$) übergeht. Farblose oder schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 131°, unl. in Sodalsg., ll. in alkoh. KOH. Aus der hellroten alkal. Lsg. fällen SS. wieder das Lacton.

Die aus den Mutterlaugen der Benzoylphenylvinyllessigsäure in geringer Menge sich abscheidende zweite Säure, $C_{17}H_{14}O_3$, bildet große Platten, F. 180°. Sie reduziert sofort $KMnO_4$, nimmt aber kein Br auf. Ihre Lsg. in Na_2CO_3 ist farblos, die Lsg. in konz. KOH gelb. Sie ist wahrscheinlich nicht geometrisch isomer mit der Benzoylphenylvinyllessigsäure, F. 135°.

Die durch Na_2CO_3 von den SS. befreite äth. Lsg. der Zersetzungsprodd. der Ketolactonsäure enthält 2 Lactone, $C_{17}H_{14}O_3$, von denen das eine farblos, ll. in A. u. wl. in Ä., das andere citronengelb, ll. in Ä. u. wl. in A. ist. Aus der getrockneten äth. Lsg. fällt bei Zusatz von Lg. und Kühlen im Kältegemisch die Hauptmenge des farblosen Lactons (γ -Benzoyl- β -phenyl- β -butyrolacton, X., vgl. theor. Teil) aus. Nadeln (aus h. A.), gedrungene Prismen oder Tafeln (aus k. A.), F. 93°. Es ist weit beständiger als alle bisher beschriebenen β -Lactone. Weder beim

Kochen mit W. oder Sodalsg., noch beim Erhitzen bis auf 200° wird es verändert. Wird es in gut gekühlter Alkalilauge gelöst, so scheidet sich bei sofortigem Zusatz von SS. nur Benzoylphenylvinylelessigsäure aus. Bleibt aber die alkal. Lsg. vor dem Ansäuern einige Zeit stehen, so werden durch SS. neben Benzoylphenylvinylelessigsäure noch beträchtliche Mengen indifferenten Substanzen ausgeschieden. Diese konnten als Benzaldehyd u. Benzoylcarbinol identifiziert werden. Wird die methylalkoh. Lsg. des Lactons mit HCl gesättigt, so geht es nach mehrtägigem Stehen vollkommen in Benzoylphenylchlorbuttersäure (siehe oben) über. Beim Sättigen der eisessigsäuren Lsg. des Lactons mit HBr entsteht γ -Benzoyl- β -phenyl- β -brombuttersäure, $C_{17}H_{15}O_3Br$. Lange farblose Nadeln, die sich ohne zu schmelzen zers. Ist sehr unbeständig. Dieselbe S. konnte aus Benzoylphenylvinylelessigsäure durch Sättigen mit HBr in Eg. erhalten werden. Die S. ist in Sodalsg. Diese Lsg. bleibt aber nur wenige Minuten klar. Es scheiden sich bald Nadeln aus, die mit dem aus dem durch Erhitzen der Ketolactonsäure erhaltenen Lacton, F. 93°, identisch sind. Läßt man auf eine äth. Lsg. des Lactons, F. 93°, bei gewöhnlicher Temp. $C_2H_5 \cdot MgBr$ einwirken, so werden sowohl die CO-Gruppe, als auch der Lactonring angegriffen, u. es entstehen in alkoh. KOH unl. Prodd. Bei der Einw. im Kältegemisch kann aber die Rk. auf die CO-Gruppe beschränkt werden. Die Art des Endprod. hängt von der Behandlung des Mg-Derivates ab. Wird dieses vor dem Zusatz von S. durch Eiswasser zers., so erhält man eine (aus Methylalkohol) in dicken Nadeln kryst. Substanz, F. 190°. Gießt man dagegen das Mg-Derivat direkt in ein Gemisch aus konz. HCl u. Eis, so entsteht eine aus Methylalkohol in feinen Nadeln kryst. Substanz, F. 140°. Beide Substanzen sind stereoisomere Lactone, $C_{19}H_{20}O_3$, u. zwar δ -Hydroxy- β , δ -diphenyl- β -heptalacton (XII.). Sie sind unl. in Na_2CO_3 , l. in alkoh. KOH. Aus den Lsgg. der K-Salze beider Lactone wird durch SS. ein drittes isomeres Lacton (große glänzende Nadeln, aus Methylalkohol, F. 150°) ausgefällt. Da nur 2 stereoisomere β -Lactone möglich sind, muß die dritte Substanz ein δ -Lacton (XIII.) sein. Seine B. aus einer S., die tertiäre OH-Gruppen in β - u. δ -Stellung und an denselben C-Atomen ähnliche Reste besitzt, zeigt, daß der Lactonring leichter in δ -, als in β -Stellung geschlossen wird.

Das gelbe Lacton, das sich in geringer Menge aus dem Filtrate des Benzoylphenylbutyrolactons ausscheidet, konnte nur schwer rein erhalten werden, da es so empfindlich ist, daß es schon durch sd. A. verändert wird. Es wurde gereinigt durch Eingießen der äth. Lsg. in das 10-fache Volumen h. A. Dünne, citronengelbe Platten, F. scharf 172°. Seine Zers. entspricht der Formel: $C_{17}H_{14}O_3$. Es ist unl. in Na_2CO_3 . Aus der Lsg. in alkoh. KOH fallen SS. die ungesättigte S., F. 180°. Es ist deshalb wahrscheinlich ein ungesättigtes Lacton (XIV.).

Die zweite Lactonsäure, die beim Verseifen des Benzoylphenylvinylmalonesters entsteht, wird gleichfalls beim Erhitzen über 170° unter CO_2 -Entw. zers. Aus den Zersetzungsprodd. konnten in gleicher Weise wie bei der isomeren S. in annähernd gleicher Menge 2 Substanzen isoliert werden: Benzoylphenylvinylelessigsäure und δ -Hydroxy- β , δ -diphenyl- δ -crotolacton, $C_{17}H_{14}O_3$ (XI., vgl. theoret. Teil).

Zum Vergleich mit den vorstehend beschriebenen β - u. δ -Lactonen wurden dieselbe Kette enthaltende γ -Lactone aus γ -Benzoyl- β -phenylbuttersäure (VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 294. 332) dargestellt. Diese S. ist in Chlf. und CCl_4 wl. Sie reagiert aber mit Br so leicht, daß sie zur Überführung in γ -Benzoyl- γ -brom- β -phenylbuttersäure, $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_5COCHBrCH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, nicht gelöst zu werden braucht. Die Bromierung verläuft am besten, wenn man die fein zerriebene Säure in fast sd. CCl_4 suspendiert. Man erhält die Monobromsäure in zwei stereoisomeren Modifikationen, von denen sich die eine beim Abkühlen der h. CCl_4 -Lsg. ausscheidet, während die leichter l. beim Abkühlen des Filtrates im Kältegemisch erhalten wird. Schwerer l. Modifikation: Große flache Nadeln (aus Essigester),

F. 189°. Leichter l. Modifikation: Kleine Prismen (aus Essigester), F. 145°. Die diesen SS. entsprechenden stereoisomeren *Methylester*, $C_{18}H_{17}O_3Br$, wurden sowohl durch Verestern der SS. mit methylalkohol. HCl, als auch durch Einführen von Br in Benzoylphenylbuttersäuremethylester erhalten. 1. Modifikation: Nadeln (aus Methylalkohol), F. 132°, 2. Modifikation: Prismen (aus Methylalkohol), F. 87°. Jede der beiden γ -Bromsäuren geht beim Auflösen in Na_2CO_3 schnell in die 2 stereoisomeren γ -Benzoyl- β -phenyl- γ -butyrolactone, $C_{17}H_{15}O_3$ (IX.), über, die durch Methylalkohol getrennt werden konnten. Hauptmenge (80%) große Tafeln, F. 130°. Andere Modifikation (18%): Glänzende Nadeln, F. 98°. Dieselben Lactone entstehen aus den Bromsäuren oder deren Methylestern beim Erhitzen mit Dimethylanilin, doch sind die quantitativen Verhältnisse dann umgekehrt. Beide Lactone gehen beim Auflösen in alkoh. KOH u. darauffolgendes Ansäuern in γ -Benzoyl- γ -hydroxy- β -phenylbuttersäure, $C_{17}H_{15}O_4 = C_6H_5COCH(OH)CH(C_6H_5)CH_2CO_2H$, über. Farblose Nadeln (aus Ä. + PAe.), F. 160° unter Zers. Ist sowohl bei Ggw. von Basen, als bei Ggw. von SS. sehr unbeständig. Bei Berührung mit verd. SS. geht sie schnell in das hoch schm. Lacton über. Beim Erhitzen über den F. wird unter W.-Abspaltung das niedrig schm. Lacton gebildet, das die bei hoher Temp. allein beständige Form zu sein scheint. Eines der Prodd., die bei Einw. von C_2H_5MgBr auf das hoch schm. Lacton gebildet werden, ist γ -Benzoyl- γ -hydroxy- β -phenyl- γ -heptalacton, $C_{19}H_{20}O_3$ (XV.). Nadeln (aus Methylalkohol), F. 103°. Wird durch sd. Sodalsg. nicht verändert u. fällt aus der Lsg. in alkoh. KOH beim Ansäuern wieder aus. (Amer. Chem. Journ. 46. 474—502. Nov. 1911. Bryn Mawr Coll., Chem. Lab.)

ALEXANDER.

K. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr, Thermochemische Untersuchungen. IV. Über Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen und die Vorausberechnung von Verbrennungswärmen. Die früher publizierten Werte (LIEBIGS Ann. 373. 267; C. 1910. H. 133) sind um einige pro Mille zu niedrig, weil stets ein Teil des Dampfes der Verbrennung entgangen war. Die früher gezogenen theoretischen Schlüsse (Zusammenhang zwischen Lage der Doppelbindungen und der Größe der Verbrennungswärme) bestehen aber nach wie vor zu Recht. Über die bei der Wiederholung der Verss. benutzte Schutzvorrichtung vgl. W. A. ROTH (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 789; C. 1911. II. 1690). LEMOULT hatte (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1402; C. 1911. II. 137) die früher publizierten Verbrennungswärmen als zu klein beanstandet, weil sie mit den von ihm aufgestellten Formeln und mit eigenen Kontrollverss. nicht übereinstimmten. Die neuen Zahlen erreichen LEMOULTS beobachtete und berechnete Werte nicht, stimmen aber mit Angaben von STOHMANN (Styrol), bezw. BERTHELOT u. ZUBOW (Limonen) gut überein.

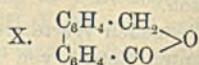
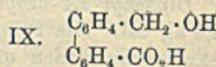
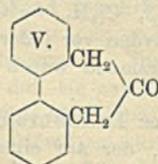
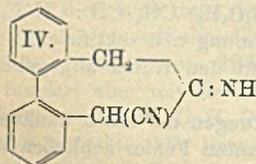
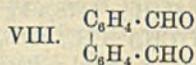
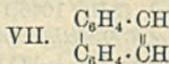
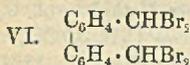
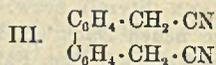
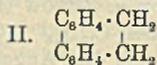
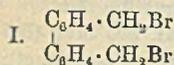
Die neuen Daten sind: *d-Limonen*, $C_{10}H_{16}$, 1470,9 kg cal. pro Mol. (bei konstantem Vol., mit dem Faktor 4,189 aus den Angaben in JOULES berechnet); *d- α -Pinen*, $C_{10}H_{16}$, 1478,4 kg cal.; *Styrol*, C_8H_8 , 1046,1 kg cal.; *α -Methylstyrol*, C_9H_{10} : $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH_2$, 1203,1 kg cal.; *α, β -Dimethylstyrol*, $C_{10}H_{12} = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 : CH \cdot CH_3$, 1352,8 kg cal.; *Phenyl-1-buten-2*, $C_{10}H_{12} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, 1361,4 kg cal.; *Diphenyl-1,4-äthyl-1-buten-3*, $C_{18}H_{20} = {}^2C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, 2372,6 kg cal. Die Präparate wurden vor jeder Verbrennung neu rektifiziert. Die Molekularrefractionen und Dispersionen waren stets mit den früher angegebenen identisch.

Die neuen Werte weichen von LEMOULTS Beobachtungen um einen annähernd konstanten Betrag von 1,2% ab, der auf einen konstanten Fehler schließen läßt. Erfahrungsgemäß sind Verschiedenheiten in der Eichung die häufigste Ursache von solchen Abweichungen zwischen den Daten verschiedener Forscher. Die Vff. haben darum alle Einzelheiten ihrer Eichungs- u. Arbeitsmethode publiziert (W. A. ROTH, LIEBIGS Ann. 373. 249; C. 1910. II. 132) und bei allen folgenden Eichungen

guten Anschluß an die ersten Werte erhalten. Sie fordern LEMOULT auf, auch seine Eichungen zu publizieren und eventuell zu kontrollieren. Ob die Verbrennungswärmen der Vff. oder die von LEMOULT beobachteten richtig sind, läßt sich nur experimentell, nicht auf Grund von LEMOULTs theoretischen Werten entscheiden. Seine Formeln erlauben nur die Vorausberechnung, wenn die Werte für eine Reihe von ganz analogen Körpern vorliegen. In vielen Fällen versagen seine Interpolationsformeln ganz; sie berücksichtigen feine Unterschiede in der Konstitution gar nicht oder nur unvollkommen. Für das Limonen ist von drei Autoren 1472,0—1473,3 kg cal. (bei konstantem Druck) gefunden worden, während sich nach LEMOULT 1488 kg cal. berechnen! Bei den Styrolen, also Körpern mit konjugierten Doppelbindungen, geht die Differenz gegen LEMOULTs Berechnung nach der zu erwartenden Richtung. Dasselbe gilt für die von STOHMANN untersuchten O-haltigen Derivate des Styrols. Erst wenn der calorische Effekt von Art und Anordnung der Bausteine im Molekül genauer erkannt ist und alle früheren Daten auf eine gemeinsame Basis umgerechnet sind, kann man die Verbrennungswärmen ebenso sicher vorausberechnen und deuten, wie es jetzt bei den optischen Daten (Mol.-Refr. und -Dispersion) möglich ist. Zurzeit differieren die Beobachtungen verschiedener Forscher häufig noch so stark, daß eine gleichmäßige Benutzung zur allgemeinen Vorausberechnung von Verbrennungswärmen ausgeschlossen ist. (LIEBIGs Ann. 385. 102—16. 7/11. [16/9.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

James Kenner und Emily Gertrude Turner, *Bildung von sechs- und sieben-gliedrigen Ringen aus Derivaten des 2,2'-Ditolyls*. ω, ω' -Dibrom-2,2'-ditolyl (I.) wird durch Na in Dihydrophenanthren (II.) verwandelt; mit KCN setzt es sich zu 2,2'-Ditolyl- ω, ω' -dicarboxylonitril (III.) um, das durch NaOC_2H_5 zu 1-Imino-2-cyan-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien (IV.) kondensiert wird, woraus sich das 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-on (V.) gewinnen läßt. Der in diesen Verb., die eine Kombination eines siebengliedrigen mit zwei sechsgliedrigen Ringen enthalten, wobei in der Nomenklatur die Stellung der sechsgliedrigen Ringe in der sonst auch für Doppelbindungen üblichen Weise gekennzeichnet ist, vorkommender Siebenring bildet sich sehr leicht, was darauf zurückzuführen ist, daß er, wenn die Benzokerne zwei Doppelbindungen in den Siebenring geben, nur eine sehr kleine Spannung enthält. $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -Tetrabrom-2,2'-ditolyl (VI.) liefert bei Einw. von Na Phenanthren (VII.) u. bei der Hydrolyse 2,2'-Dialdehyddiphenyl (VIII.), das durch KOH in ω -Oxy-2-methyldiphenyl-2'-carbonsäure (IX.) übergeführt wird, deren leicht entstehendes Lacton (X.) zu der seltenen Gruppe der ϵ -Lactone gehört.



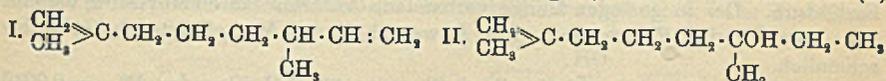
Experimentelles. ω, ω' -Dibrom-2,2'-ditolyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (I.), aus 2,2'-Ditolyl (ULLMANN, LIEBIGs Ann. 332. 38; C. 1904. II. 39) u. Brom bei 110°, rhombische Prismen aus Aceton, F. 87,5°; das beim Kochen der äth. Lsg. mit Na entstehende

Dihydrophenanthren (II.) konnte nicht isoliert, aber durch Oxydation zu Phenanthrenchinon nachgewiesen werden. — *2,2'-Ditolyl- ω,ω' -dicarboxylonitril*, $C_{16}H_{12}N_2$ (III.), aus 12 g ω,ω' -Dibrom-2,2'-ditolyl beim langsamen Eintragen in eine sd., alkoh. Lsg. von 5,2 g KCN, rechtwinklige Krystalle aus A., F. 77°; liefert beim Stehen einer Lsg. in 5 Tln. konz. H_2SO_4 *2,2'-Ditolyl- ω,ω' -dicarboxyamid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 210—211°, swl. in Bzl., Chlf., PAe., ll. in A., das beim Kochen mit 10%ig. KOH in *2,2'-Ditolyl- ω,ω' -dicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, Prismen aus W., F. 152°, übergeht. — *1-Imino-2-cyan-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien*, $C_{16}H_{12}N_2$ (IV.), aus 2,2'-Ditolyl- ω,ω' -dicarboxylonitril in A. bei 1-stünd. Kochen mit einer Spur $NaOC_2H_5$ (MOORE, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 93. 165; C. 1908. I. 1274) im H-Strom, Prismen aus A., F. 189°; liefert beim Stehen in konz. H_2SO_4 *1-Imino-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 180°. — *3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-on*, $C_{15}H_{12}O$ (V.), aus 3 g 1-Imino-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-2-carbonsäure bei ca. 1½-stünd. Kochen mit 100 g 50%ig. H_2SO_4 , farblose Krystalle, F. 78—79°, mit Wasserdampf flüchtig. *Oxim*, $C_{15}H_{13}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 189°.

ω,ω,ω' -Tetrabrom-2,2'-ditolyl, $C_{14}H_{10}Br_4$ (VI.), aus 2,2'-Ditolyl u. Brom bei 140°, wobei das Br sehr langsam (mehr als 2 Tage) einzuführen ist, Krystalle aus PAe., F. 138°; beim Kochen der äth. Lsg. mit Na entsteht *Phenanthren* (VII.). — *2,2'-Dialdehyddiphenyl*, $C_{14}H_{10}O_2$ (VIII.), aus 10 g $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetrabrom-2,2'-ditolyl beim 40-stünd. Kochen mit 20 g Kaliumoxalat und 200 ccm 50%ig. A., farblose Blättchen aus Ä. + PAe., F. 62°. — *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}N_4$, rechtwinklige, gelbe Prismen mit $1C_2H_6O$ aus A., die im Licht rot werden. — Beim Schütteln von 2 g Aldehyd mit einer k. Lsg. von 20 g KOH in 14 ccm W. entsteht *ω -Oxy-2-methyldiphenyl-2'-carbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_3$ (IX.), Krystalle aus Ä. + PAe., F. 146°, deren *Lacton*, $C_{14}H_{10}O_2$ (X.), Prismen aus verd. A., F. 132°, bildet. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2101—14. Nov. 1911. Sheffield. Univ.)

FRANZ.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle*. Ergänzend zu dem Ref. C. 1911. II. 1802 sei nachgetragen, daß bei der Einw. von Na auf *Linalool* in geringer Ausbeute *Linaloolen* erhalten wurde: Kp.₁₂ 58°; Kp. 168°; D.¹⁵ 0,7824; $n_D^{15} = 1,4521$, Mol.-Refr. 47,60; $\alpha_D = -0^\circ 43'$, dessen *Tetrabromid*, F. 88—83,5°, sich als identisch erwies mit *Dihydromyrcentetrabromid*, woraus hervorgeht, daß das Linaloolen (I)



mit dem Dihydromyrcen identisch ist, u. nicht isomer, wie SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3122; C. 1901. II. 926) annimmt. Zur Darst. des *Dihydromyrcentetrabromids* löst man den KW-stoff in einem Gemisch von 1 Vol. Amylalkohol und 2 Vol. Ä. Nach Zusatz der berechneten Menge Br scheidet sich das Tetrabromid bald als fester Krystallbrei ab, während beim Arbeiten in Eg. leicht ölige Prodd. entstehen.

Durch Behandeln von *Dihydromyrcen* mit Eg. und H_2SO_4 bei niedriger Temp. wurde neben *Cyclodihydromyrcen* der Essigester des *Dihydrolinalools* (*2,6-Dimethylocten-1-ols-6*) (II.) erhalten. Der *Ester*, $C_{12}H_{22}O_2$, Kp.₁₂ 97—103°, zeigte I D.¹⁵ 0,8780; $n_D^{15} = 1,44741$; EZ. 271; Mol.-Refr. 60,61 und II D.¹⁵ 0,8857; $n_D^{15} = 1,44549$; EZ. 279; Mol.-Refr. 58,8. Der durch Verseifen gewonnene *Alkohol* $C_{10}H_{20}O$ hatte Kp. 200°, Kp.₁₂₋₁₃ 92—92,5°. Fraktion I D.¹⁵ 0,9563; $n_D^{15} = 1,45591$; Mol.-Refr. 49,54; Fraktion II D.¹⁵ 0,8557; $n_D^{15} = 1,45471$; Mol.-Refr. 49,48; Fraktion III D.¹⁵ 0,8564; $n_D^{15} = 1,45641$; Mol.-Refr. 49,50; Fraktion IV D.¹⁵ 0,8570; $n_D^{15} = 1,45531$; Mol.-Refr. 49,47. — *Phenylurethan des Dihydrolinalools*. Krystalle, F. 61°.

Der Alkohol spaltet mit Ameisensäure leicht W. ab, ist gegen Bichromat u. H_2SO_4 beständig, während mit 0,5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. neben einem Lacton u. Bernsteinsäure ein *Glycerol*, $C_{10}H_{22}O_3$, Kp.₇ 165—170°, als Hauptprod. erhalten wird, das mit Bichromat und H_2SO_4 neben Bernsteinsäure ein *Lacton*, Kp. 210—220°, liefert, das mit HNO_3 ebenfalls in Bernsteinsäure übergeht. Durch vorsichtige Oxydation des Glycerols läßt sich auch der Dioxaldehyd fassen.

Ein zum Vergleich aus $MgJC_2H_5$ u. Methylheptonen nach ENKLAAR Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 411; C. 1908. II. 1926) dargestelltes Dihydrolinalool zeigte Kp.₇ 77—78°; Kp.₉ 83—84°; D.¹⁵ 0,8588; $n_D^{15} = 1,45641$; $n_D^{20} = 1,45471$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; Mol.-Refr. 49,46. Das Phenylurethan schien aus einem Gemisch der isomeren Limonen- u. Terpinolenform zu bestehen. Auch der aus dem Methylheptonen des Lemongrasöls mit $MgJC_2H_5$ dargestellte Alkohol, Kp.₄ 66—66,5°; D.¹⁵ 0,8575; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; $n_D^{20} = 1,45391$; Mol.-Refr. 49,556, lieferte kein einheitliches Phenylurethan.

Das *Cyclodihydromyrcen*, Kp. 167—169°; D.¹⁵ 0,8328; $n_D^{15} = 1,46288$; Mol.-Refr. 45,63, liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ die von SEMMLER gefundene Ketosäure Kp.₈ 141—142°, geringe Mengen Dicarbonsäure und einen flüchtigen Körper Kp. 224°, F. 17—18°. Ein Teil des KW-stoffs ist bei der Oxydation auffallend beständig; Kp. 171—172°; D.¹⁵ 0,8363—0,8406. (Geschäftsbericht Okt. 1911. Miltitz bei Leipzig.)

ALEFELD.

Benjamin T. Brooks, *Champacaöl*. Vf. beschreibt die verschiedenen *Champacaöl*e. Das wahre *Champacaöl* wird aus den Blüten von *Michelia champaca* L. gewonnen u. darf nicht verwechselt werden mit dem *Champacaholzöl*, das aus dem Holz von *Bulnesia sarmienta* Lor. hergestellt wird. Man unterscheidet 4 *Michelia*-arten, *M. champaca* L., *M. longifolia* L., *M. fuscata* u. *M. nigalirica*. Die Öle der aus den verschiedenen Arten gewonnenen Blüten sind recht verschieden, so enthält *M. longifolia* als Hauptbestandteil Linalool (SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht 1907. II. 33; C. 1907. II. 1413) neben Methyleugenol und einem Ester der Methyläthyl-essigsäure. Vf. hat diese Bestandteile in dem sog. „weißen *Champacaöl*“ ebenfalls aufgefunden, aber nicht in dem aus den gelben Blüten isolierten. Das Öl der *Champacablüte* wird in einer Ausbeute von 0,37% erhalten. Nachgewiesen sind Phenyläthylalkohol, Cineol, Isoeugenol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoe- und Essigsäure. Der in geringer Menge vorhandene Anthranilsäuremethylester verleiht dem Öl eine Fluorescenz. Die Anwesenheit von Methylheptonen ist wahrscheinlich.

Die Konstanten zweier Öle („gelbes“ *Champacaöl*) sind folgende: $d_{20}^{20} = 0,9040$ und 0,9107; $n_D^{20} = 1,4640$ und 1,4688; EZ. 124,0 und 146,0; AZ. von Probe 2 199. Das Öl zeigt große Neigung zur Verharzung. Beim Stehen scheidet das Öl eine feste Verb. vom F. 165—166° aus, und zwar ein Keton, welches seine Entstehung der Anwesenheit eines Enzyms, und zwar einer Oxydase, verdankt. Das feste Keton, aus Chlf. und Lg. umkrystallisiert, ist farb- und geruchlos. Aus A. werden große, vierseitige Platten mit einem spitzen Winkel von 64° erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -82,5^\circ$ (1 g Substanz in 15 ccm A.). Durch Erhitzen auf 170° geht die krystallinische Modifikation in eine amorphe über, die bei 335—340° schm. und in Chlf. unl. ist. Das Keton reagiert quantitativ mit Bisulfit. Mit 1 Mol. Phenylhydrazin wird ein Phenylhydrazon vom F. 161° erhalten. Jod wird an die Doppelbindung addiert. Essigsäureanhydrid greift das Keton bei 100° nicht an, bei höherer Temp. wirkt es ebenso wie Acetylchlorid zers. Durch Kochen des Ketons mit starker Kalilauge erhält man das Kaliumsalz, und aus demselben das Bleisalz der Bernsteinsäure. Durch Verseifen des Ketons erhält man Äthylalkohol. Der feste Körper liegt wahrscheinlich als Bernsteinsäureester eines Ketoalkohols und

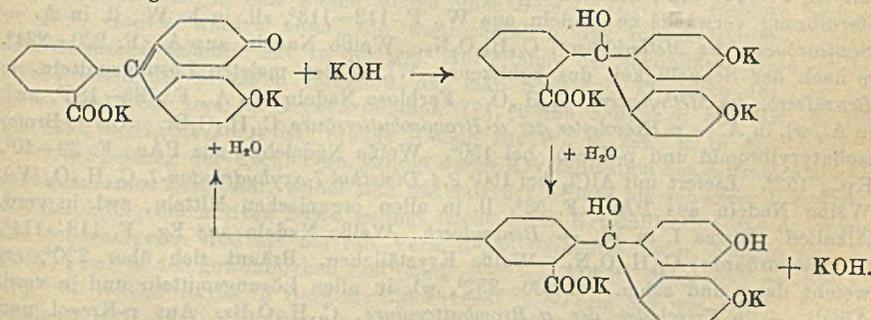
des Äthylalkohols vor. Die summarische Formel ist $C_{16}H_{20}O_6$, dem Ketoalkohol ist die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ zuzusprechen, die Gruppierung $-HC=CH-CO-$ ist in ihm enthalten.

Ätherisches Öl von *Michelia longifolia*, $d_{20}^{30} = 0,897$, EZ. 180, $n_d = 1,4470$ (sog. „weißes“ Champacaöl). Der Hauptbestandteil ist neben Linalool der *Methyl- oder Äthylester der Methyläthyllessigsäure*; der letztere Körper verleiht dem Öl die charakteristischen Eigenschaften. Methyleugenol und Thymol sind wahrscheinlich vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1763—72. November [12/8.] 1911 Göttingen.)

STEINHORST.

P. A. Kober und J. Theodore Marshall, *Die Herstellung dreibasischer Phenolphthalate*. In einer früheren Unters. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 59; C. 1911. I. 649) haben die Vff. die Ursache des Ausbleichens alkal. Phenolphthaleinslgg. in der B. eines dreibasischen Kaliumsalzes gefunden. Das farblose Salz ist in Lsgg. sehr instabil und geht bei Abwesenheit von Alkali in die gefärbte Modifikation sehr schnell über. Zu 100 g von mit h. W. zu einer dicken Paste angerührten Phenolphthalein werden 200—300 g heißgesättigter KOH gegeben. Die resultierende Lsg. wird auf dem Wasserbade bei niederm Drucke bis zum Beginn einer Krystallisation eingeengt. Die abgesaugten Krystalle werden in einem Mörser fünf- bis sechsmal mit kaltem Bzl. oder PAe. der 20—30% A. enthält gewaschen; zum Schluß wird mit wenig auf -10° abgekühltem A. gewaschen, und nochmals mit kaltem, absol. A. Der anhaftende A. wird durch Waschen mit Ä. entfernt. Die Ausbeute an *Trikaliumphthalat*, $C_{20}H_{12}O_4K_3(OH) \cdot 5H_2O$, schwankt zwischen 60 und 80%. Die Krystalle bestehen aus rhombischen, mkr., farblosen Platten, die sich an der Oberfläche rötlich färben. Bei vorsichtigem Erwärmen bildet sich das rote zweibasische Salz, welches beim Abkühlen bei Abwesenheit von Feuchtigkeit seine Farbe behält, jedoch an der Luft wieder bis zu einer rötlichen M. ausbleicht. Das farblose Salz ist unl. in Ä., Bzl., Aceton, wl. in Amylalkohol. In W. oder A. löst sich das Salz mit sehr wenig Farbe bei 0° , beim Erwärmen tritt mit Erhöhung der Temp. eine Verstärkung der Farbe ein.

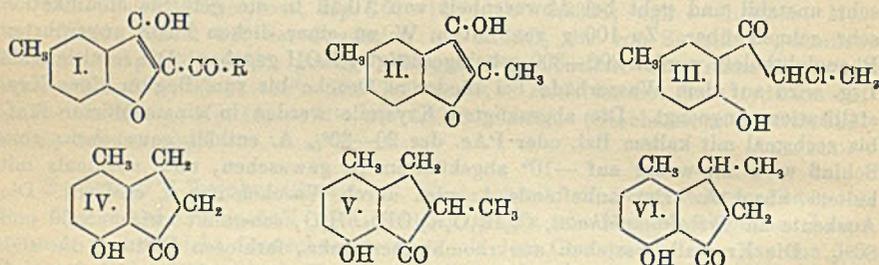
Analog dem Kaliumsalz ist auch das Natriumsalz herstellbar. Die Reinigung des Na-Salzes ist nicht ganz so leicht wie die des K-Salzes. Das *Trinatriumphthalat*, $C_{20}H_{12}O_4Na_3(OH) \cdot 6H_2O$, krystallisiert in einfachen Rhomboedern. Die Löslichkeit ist eine größere als beim Kaliumsalz, u. die Stabilität weniger groß. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Im Dunkeln halten sich die dreibasischen Alkaliphthalate gut, auch längere Zeit. 2 Mol. Alkali werden durch Essigsäure, CO_2 und andere schwache SS. neutralisiert, das dritte Mol. dagegen erst durch Mineralsäuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1779—83. November. [12/9.] 1911. New York. Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

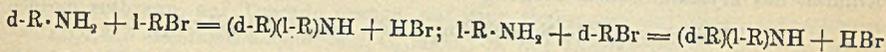
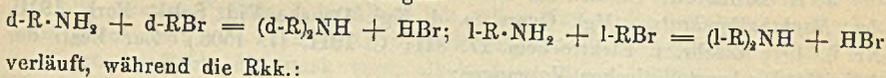
K. Auwers, Über eine einfache Bildungsweise von Oxyhydrindonen. Bei der weiteren Unters. der 1-Acylderivate des 4-Methyl-2-oxyeumarons (I.) erwies es sich als notwendig, die entsprechenden 1-Alkylderivate, z. B. 1,4-Dimethyl-2-oxyeumaron (II.) darzustellen. Dies gelingt, wie später berichtet werden soll, wenn man zunächst aus p-Kresolmethyläther und α -Brom-(oder Chlor-)propionylbromid (oder -chlorid) bei Ggw. von Aluminiumchlorid das Oxyketon III. darstellt. Letzteres sollte zunächst aus dem α -Brompropionsäureester des p-Kresols durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid gewonnen werden. Dabei entstand aber nicht das erwartete Oxyketon, sondern ein durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus diesem gebildeter Körper, der sich als ein *Methyloxyhydrindon* von der Formel IV. erwies. Auch Homologe dieser Verb. konnten auf dem gleichen Wege gewonnen werden. Charakteristisch für diese Verb. ist, daß sie mit FeCl_3 tiefe und rein blaue Färbungen geben. Als Nebenprodukte bei der genannten Rk. treten bei etwas niedrigerer Temp. regelmäßig Cumaranonderivate auf.



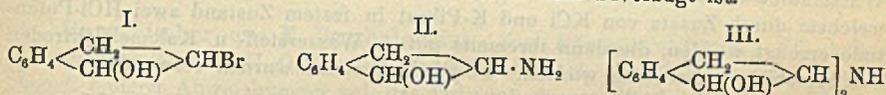
Experimentelles. *p*-Kresolester der α -Brompropionsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$. Aus α -Brompropionylbromid und p-Kresol bei 140° . Strahlige M. Kp_{18} $145\text{--}150^\circ$. Farblose Nadeln aus PAe., F. 33° , ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Liefert mit AlCl_3 bei 150° 4-Methyl-7-oxyhydrindon-1, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (IV.). Weiße Nadeln aus A. oder Lg., F. $110\text{--}111^\circ$, zwl. in h. W., ll. in Bzl., l. in Alkali. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Weiße Nadeln. F. über 280° , swl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Fast farblose Nadeln, F. 183° , zwl. in A. und Eg. — *Benzalverb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 129° , wl. in PAe., l. in Alkali. — *Benzoylverb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Weiße Nadeln mit A., F. $124\text{--}125^\circ$, ll. in h. Eg., zwl. in Ä. — *Methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Weiße, sternförmig verwachsne Nadeln aus W., F. $112\text{--}113^\circ$, zll. in h. W., ll. in A. — *Semicarbazon des Methyläthers*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Weiße Nadeln aus A., F. $220\text{--}224^\circ$, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Benzalverb. des Methyläthers*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Farblose Nadeln aus A., F. $185\text{--}186^\circ$, zwl. in A., wl. in Ä. — *p*-Kresolester der α -Bromisobuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Aus α -Bromisobutyrylbromid und p-Kresol bei 150° . Weiße Nadelchen aus PAe., F. $39\text{--}40^\circ$, Kp_{18} 152° . Liefert mit AlCl_3 bei 150° 2,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon-1, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (V.). Weiße Nadeln aus PAe., F. 53° , ll. in allen organischen Mitteln, zwl. in verd. Alkalien. Etwas l. in W. — *Benzoylverb.* Weiße Nadeln aus Eg., F. $113\text{--}114^\circ$. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Weiße Kryställchen. Bräunt sich über 220° , erweicht dann und schm. bei $230\text{--}232^\circ$, wl. in allen Lösungsmitteln und in verd. Alkali. — *p*-Kresolester der α -Brombuttersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Aus p-Kresol und α -Brombutyrylbromid bei 130° . Fl., Kp_{20} $160\text{--}163^\circ$. Liefert mit AlCl_3 bei 130° 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon-1, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (VI.). Farblose Krystalle aus PAe., F. 53 bis 54° , ll. in allen organischen Mitteln, zwl. in h. W. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Derbe Kryställchen aus Methylalkohol, F. 217° nach vorherigem Erweichen, zwl. in h. Methylalkohol. — *Benzalverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 114° ,

II. in h. A., zwl. in Ä., I. in Alkali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3692—99. 29/12. [12/12.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

William Jackson Pope und John Read, *Dioxydihydrindamin und seine Spaltung in optisch-aktive Komponenten*. Durch konz. wss. NH_3 wird d,l-Bromoxyhydrinden (I.) zu 45% in Oxyhydrindamin (II.) und zu 55% in Dioxydihydrindamin (III.) verwandelt. Da nun das letztere zum größten Teil aus einer zerlegbaren Base besteht, neben der nur eine kleine Menge einer isomeren, wahrscheinlich der intramolekular inaktiven, Verbindung gefunden werden konnte, so muß geschlossen werden, daß der Übergang der primären Base in die sekundäre hauptsächlich im Sinne der Gleichungen:



nur eine untergeordnete Rolle spielen, daß also, wenn R das Oxyhydrindylradikal bedeutet, die Rk. zwischen den enantiomorph verwandten Aminen u. Bromiden gegenüber der Rk. zwischen den d- und l-Verbb. sehr bevorzugt ist.



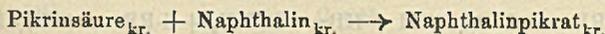
Experimentelles. *d,l*-Bromoxyhydrinden (I.), aus Inden und Bromwasser; die ölige Verunreinigung entfernt man mittels PÄe. und kocht sie dann mit W.; farblose, monosymmetrische ($a:b:c = 3,2030:1:2,4615$; $\beta = 60^\circ 0'$; A. HUTCHINSON) Krystalle aus Essigester, F. 128—129°, die sicher einheitlich sind u. demnach nur eine der beiden möglichen d,l-Verbb. repräsentieren. Zur Umwandlung in die Basen schüttelt man 200 g Bromoxyhydrinden mit 800 g wss. NH_3 (D. 0,880) zwei Tage lang und läßt die erhaltene Lsg. in offenen Gefäßen stehen, wobei sich die sekundäre Base abscheidet. Der weitaus größere Teil der letzteren, der in Essigester swl. ist und zugleich das in A. weniger l. d-Campher- β -sulfonat bildet, ist das spaltbare *d,d,l,l*-Dioxydihydrindamin, Nadeln aus A., F. 205°; ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$), orangegelbe Schuppen aus W., F. 211°, wl. in k. W., ll. in A., während aus den Mutterlaugen eine kleine Menge einer Base $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, farblose Nadeln, F. 178°, isoliert werden kann, die wahrscheinlich das intramolekular inaktive *d,l*-Dioxydihydrindamin ist. In der wss. Mutterlauge der sekundären Base ist das Hydrobromid der primären enthalten, das man nach dem Einengen der Lsg. mit konz. wss. KOH zers. *d,l*-Oxyhydrindamin (II.), weiße Schuppen aus Bzl., F. 128 bis 129°; ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$), orange Nadeln aus W., F. 232°, ll. in A.

Die Spaltung der d,d,l,l-Verb. gelingt durch Krystallisation des d-Bromcampher- π -sulfonats aus Essigester, wobei sich das Salz der d-Base als schwerer l. erweist; die Reinigung der aktiven Basen gelingt leicht durch Krystallisation aus A., worin sie viel weniger l. sind als die rac. Verb. *d*-Dioxydihydrindamin, Nadeln aus A., F. 223°, swl. in den gewöhnlichen Fl., $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{grün}^{18}} = +99,8^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{gelb}^{18}} = +86,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +83,2^\circ$ (0,1037 g Base als Chlorhydrat in 30 ccm der wss. Lsg.). Chloroplatinat, ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$), orange Nadeln aus W., F. 185°, $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{grün}^{18}} = +55,7^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{gelb}^{18}} = +47,2^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +46,3^\circ$ (0,1508 g Salz in 30 ccm der mit HCl versetzten wss. Lsg.). — *l*-Dioxydihydrindamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 223°, $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{grün}^{18}} = -100,0^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_g}^{\text{gelb}^{18}} = -86,4^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -83,3^\circ$ (0,0990 g Base als Chlorhydrat in 30 ccm der wss. Lsg.). — *l*-Dioxydihydrindamin-*d*, α -bromcampher- π -sulfonat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS} + \text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln aus sehr verd. HCl, F. 210—215°.

$[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{grün}^{18}} = +43,4^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gelb}^{18}} = +36,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +34,0^\circ$ (0,1522 g in 30 ccm der alkoh. Lösung); $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{grün}^{18}} = +9,6^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gelb}^{18}} = +6,6^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +5,9^\circ$ (0,1020 g in 30 ccm der Lsg. in sehr verd. HCl). — *l*-Dioxydihydrindamin-*l*, α -bromcampher- π -sulfonat, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{BrS} + \text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln aus der verd. HCl, F. 230–232°, ll. in A., Essigester, wl. in Wasser, $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{grün}^{18}} = -83,1^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gelb}^{18}} = -69,3^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -65,9^\circ$ (0,1525 g in 30 ccm der alkoh. Lösung); $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{grün}^{18}} = -102,8^\circ$, $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gelb}^{18}} = -88,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -82,5^\circ$ (0,1000 g in 30 ccm der Lsg. in sehr verd. HCl). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2071–80. November 1911. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. VI. Die Bildungsaffinität des Naphthalinpikrats.* (Vgl. Overs. o. d. Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1910. Nr. 6. 451; Ztschr. f. Elektrochem. 17. 841; C. 1911. II. 1506.) Zur Best. der Affinität des krystallinischen Vorganges:



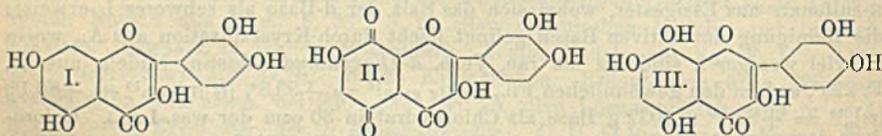
kann man das Prinzip der elektromotorischen Addition hinzuziehen. Die direkte Messung des Pikrinsäurepotentials scheiterte daran, daß die Pikrinsäure gegen die Wasserstoffelektrode nicht beständig ist. Deshalb wurde ein Verf. benutzt, bei welchem durch Zusatz von KCl und K-Pikrat in festem Zustand zwei HCl-Potentiale erzeugt wurden, die dann ihrerseits mittels Wasserstoff- u. Kalomelektroden elektromotorisch gemessen wurden. Folgende Systeme wurden verwendet:

1. Pikrinsäure_{kr.} + Kaliumchlorid_{kr.} + Kaliumpikrat_{kr.} + wässrige Lösung.
2. Naphthalin_{kr.} + Naphthalinpikrat_{kr.} + Kaliumchlorid_{kr.} + Kaliumpikrat_{kr.} + wässrige Lösung.

Als Affinität ausgedrückt in Cal. ergibt sich dann für 1 Mol. der Doppelverbindung A = 2050 Cal. Der weniger genaue Wert aus den Löslichkeitsdaten ist 2190 für 20°, 2150 für 0°. Als Bildungswärme wurde in direkter calorimetrischer Best. im Mittel U = 880 Cal. für 20° ermittelt. Der Temperaturkoeffizient der Affinität ist 4,0. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 284–92. 5/12. [August] 1911. Kopenhagen.)

LEIMBACH.

M. Nierenstein und Muriel Wheldale, *Beitrag zur Kenntnis der Anthocyanine. I. Über ein anthocyaninartiges Oxydationsprodukt des Quercetins.* Um den Zusammenhang zwischen den Gerbstoffen und den gelben Pflanzenfarbstoffen, den Flavonen u. Xanthonen einerseits, und den Anthocyaninen andererseits zu untersuchen, haben Vff. Quercetin und Euxanthon oxydiert. Bei der Oxydation des Quercetins I. resultierte ein rotes Prod. II., das die Rkk. für Anthocyanin gab und bei acetylierender Reduktion ein gelbgefärbtes Prod. III. lieferte. Ob Produkt II.



als eigentliches Anthocyanin aufzufassen ist, werden weitere Unterss. ergeben müssen. Der Übergang von I. in II. und III., eines gelben Pflanzenfarbstoffes über ein rotes Pigment (Anthocyanin?) zu einem hydroxylreicheren gelben Pflanzenfarbstoff ist ein Vorgang, der sich beim Kreuzen von Pflanzen bekanntlich öfters abspielt.

Querceton, $C_{15}H_8O_8$ (II), B. aus Quercetin (I) in Eg. mit Chromsäure unter starker Kühlung; tief rot gefärbte Nadeln, aus Chinolin und Nitrobenzol, schmilzt nicht unter 360° ; unl. in anderen Lösungsmitteln; l. in Alkali mit blauer, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Tetrabenzoylquerceton*, $C_{43}H_{24}O_{12}$, B. in Chinolin und Pyridin mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung; Nadeln, aus viel A., F. $281-283^\circ$ unter starker Zers. (nicht scharf); löst sich beim Erwärmen mit verd. Alkali mit roter Farbe auf, die bei weiterem Erwärmen blau wird. Bei der Alkalischemelze gibt das Querceton *Protocatechusäure*, bei der Reduktion in Essigsäureanhydrid mit Zn-Staub bei Siedetemp. das acetylierte Oxyquercetin, das bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 *1,3,4,4',5'-Pentaoxyflavonol*, $C_{15}H_{10}O_8$ (III), gibt; gelbe Nadeln, u. Mk., aus verd. A., verliert bei 160° 1 Mol. W., F. $352-355^\circ$; wl. in sd. W., ll. in A., unl. in Chlf., Aceton, Pyridin, l. in Alkali mit gelber Farbe, die bei längerem Kochen stark grün wird; l. in konz. H_2SO_4 unverändert; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ braungrün gefärbt; die stark verd. alkoh. Lsg. färbte gebeizte Baumwolle auf Chrom rotbraun, auf Tonerde orange, auf Zinn tieforange, auf Eisen grünschwarz. — *1,3,4,4',5'-Pentamethoxyflavonol*, $C_{20}H_{20}O_8$, B. mit Dimethylsulfat in A. + KOH; farblose Nadeln, aus A., F. $147-149^\circ$, beginnt bei $136-138^\circ$ zu sintern. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kali bei 170° anscheinend *Veratrumssäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3487-91. 9/12. [20/11.] 1911. Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Hans Fischer und E. Bartholomäus, *Zur Hämopyrrol-Frage*. Vff. haben *Hämopyrrolpikrat*, $C_{14}H_{16}O_7N_4$, aus Blutfarbstoff nach der Methode von NENCKI (bezgl. einigen Abweichungen vgl. das Original) dargestellt, das Hämopyrrol jedoch vor der Umwandlung in das Pikrat fraktioniert dest.; das bei 96° und 12 mm übergehende Hämopyrrol war absolut farblos, zeigte keine Fluorescenz, betrug 20,6% des angewandten Hämins und gab ein Pikrat mit dem scharfen F. $120-122^\circ$; der zuletzt übergehende Anteil ($96-100^\circ$) des Hämopyrrols schied tafelförmige Kristalle aus, vom F. 69° (unscharf), die sich an der Luft bald bräunten und zers. Die Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd war negativ (vgl. FISCHER, MEYER-BETZ, Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 232), vielleicht liegt ein hydriertes Prod. vor. Auch ein Hämopyrrolpikrat, das nach PILOTY (LIEBIGS Ann. 366. 247; C. 1909. II. 216) hergestellt wurde, zeigte den F. $120-122^\circ$.

Da nun der Schmelzpunktsunterschied zwischen diesem Pikrat und dem von KNORR u. HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2758; C. 1911. II. 1536) dargestellten 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrolpikrat (F. $131-132^\circ$) nur noch 10° betrug, haben Vff. zum Vergleich der Pikrate die Synthese von KNORR nachgearbeitet und dabei verschiedene Differenzen gefunden. — An Stelle des von KNORR u. HESS erhaltenen *Hydrazons des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols* erhielten Vff. das *Ketazin*, $C_{16}H_{22}N_4$; am besten gewinnt man dieses aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol und Hydrazinhydrat in absol. A. bei Siedetemp.; nadelförmige Prismen, F. $179-180^\circ$; der F. der aus 50%ig. A. umkrystallisierten Substanz schwankte zwischen 195 und 215° ; es ist wl. in Ä. und Lg., zwl. in Bzl., ll. in A. und Chlf., sl. in Eg., in letzterem mit intensiv gelber Farbe; auf Zusatz von Ammoniak zu der Lsg. in Eg. fallen schwach gefärbte Flocken des Ketazins aus; l. in verd. H_2SO_4 (1 : 3) ebenfalls mit gelber Farbe. Pikrat: rötlichgelb, F. $208-210^\circ$. Die Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd ist stark positiv. Bei der Reduktion des Ketazins nach KNORR u. HESS erhielten Vff. bei $150-160^\circ$ nur sehr schlechte Ausbeuten eines Pyrrols, bei $200-220^\circ$ ein den Angaben von KNORR u. HESS entsprechendes Öl, das aber nur ein unscharf bei $82-83^\circ$ schm. Pikrat gab, das sich beim Umkrystallisieren zers. Das Öl gab mit Diazobenzolsulfosäure einen *Azofarbstoff*, $C_{14}H_{17}O_3N_3S$, leuchtend rote Nadeln, u. Mk., aus $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Umschlag in gelb) + $\frac{1}{10}$ -n. HCl; wl.; reduziert man den Farbstoff mit Zn-Staub und etwas Chlorammonium, so kuppelt die erhaltene farb-

lose Lsg. nicht mehr mit Diazobenzolsulfosäure. — Mit Hämopyrrol gab die Diazobenzolsulfosäure kein krystallisierendes Derivat. — Vf. gelangen also zu dem gleichen Resultat wie KNORR u. HESS, daß das durch Reduktion über das Ketazin aus dem 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol erhaltene Prod. nicht identisch ist mit Hämopyrrol. Ob der von ihnen erhaltene Körper der gleiche ist, wie der von KNORR und HESS, lassen sie unentschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3313—17. 25/11. [11/11.] München. II. Medizin. Klinik.) BUSCH.

Maurice Lanfry, *Über die Oxy- β -methylthiophene*. Wasserstoffsuperoxyd (2%ig) wirkt auf β -Methylthiophen (dargestellt durch trockene Dest. eines Gemisches von brenzweinsäurem Na u. P_2S_5) ganz so wie auf Thiophen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 73; C. 1911. II. 693). Die Prodd. der Rk. sind *Dioxy-* und *Tetraoxy- β -methylthiophen* $C_4H_3S \cdot O_2 \cdot CH_3$ u. $C_4H_3S \cdot O_4 \cdot CH_3$. Bei zu langer Einw. wird gebildetes Oxymethylthiophen zerstört unter Übergang in Schwefelsäure und in ein viel S enthaltendes Harz. Die abdest. und durch Dest über Na gereinigten Prodd. bilden angenehm riechende, farblose Fl., die sich am Licht gelb färben. Die Dioxyverb. hat Kp_{760} 168—170°, die Tetraoxyverb. 187—189°; $D^{18} = 1,25$ bzw. 1,37; beide sind unl. in W. in der Kälte, l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Die Prodd. enthalten den Sauerstoff am Schwefel gebunden; sie geben mit Isatinschwefelsäure intensiv grüne Lsgg., die mit wenig W. blau, mit überschüssigem W. farblos werden. Phenanthrenchinon gibt keine charakteristische Färbung. Die Verb. sind unl. in k. Alkali und werden auch beim Kochen dadurch nicht verändert. Sie sind wl. in H_2SO_4 von 66° Bé. u. färben diese orange. Rauchende HNO_3 führt bei 0° zu einer Nitroverb. Die Tetraoxyverb. liefert mit überschüssigem Brom ein Perbromid, das *Tetrabromid des Tribromtetraoxy- β -methylthiophens*, $C_4Br_3(Br)S \cdot O_4 \cdot CH_3$, eine hellgelbe, ziemlich leicht bewegliche Fl., deren Dämpfe auf die Augen stark reizend wirken; die hellgelben Krystalle schm. bei -8°; zeigt gewöhnlich Unterkühlung bis auf -15°; l. in Bzn., Ä. und P-Ä., wl. in Eg., swl. in A.; ist unter Atmosphärendruck nicht unzers. destillierbar. — Aus β -Thiotolen und H_2O_2 erhält man nur wenig Oxythiotolen; es bildet sich wie bei Thiophen ein bräunlicher, nicht krystallisierter Nd. von je nach der Dauer der Oxydation wechselnden S-Gehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 821—23. [30/10*. 1911].) BLOCH.

A. Michaelis, *Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrriene*. Zweite Abhandlung. (Forts. von LIEBIGS Ann. 339. 117; C. 1905. I. 1398.) I. *Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole*. Von dem als *1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon* (I.) oder als *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (II.) zu formulierenden Grundkörper leiten sich durch Substitution einerseits die sogenannten Pseudoalkylanilopyrriene (III., $R_1 = \text{Alkyl}$) und Acylanilopyrazole (III., $R_1 = \text{Acy}$ l), andererseits die eigentlichen substituierten Iminopyrazolone (IV. oder V.) ab. In vorliegender Arbeit sind einige 5-Anilo- u. Toluidopyrazolone näher untersucht worden. Diese substituierten Aminopyrazolone unterscheiden sich von den Pyrazolonen und Thiopyrazolonen dadurch, daß sie keinen sauren Charakter besitzen, sondern ausgeprägte Basen sind. Sie reagieren in zwei Formen, entweder als Iminopyrazolone (IV.) oder als Aminopyrazole (V.) unterscheiden sich aber durch ihre größere Basizität von denjenigen Verb., die sich eindeutig als Aminopyrazole verhalten. Sie liefern mit salpetriger S. 4-Nitroso-, bzw. 4-Isonitrosoverb. (VI., bzw. VII.), welche leicht in Dihydrofurazanderivate (VIII.) übergehen. Bei der Reduktion der Nitrosoverb. entstehen die entsprechenden Aminoverb., welche sicher die Konstitution IX. besitzen. Das Hydrochlorid der Aminoverb. liefert mit Eisenchlorid eine dunkelrote Verb., die wahrscheinlich das Analogon (X.) der Rubazonsäure ist.

Mit starker Salpetersäure entsteht aus dem 5-Anilinopyrazol neben einem noch nicht aufgeklärtem roten Körper anscheinend 1-Phenyl-3-methyl-5-p-nitroanilopyrazolon (XI.) und aus dem 5-Toluidopyrazolon nur die betreffende Nitroverb. Im Gegensatz zu Phenylmethyliminopyrazolon liefert Phenylmethylanilinopyrazolon mit Benzoldiazoniumchlorid keine Azoverb.

Phenylanilopyrazolon läßt sich nicht direkt acylieren oder alkylieren, doch erhält man die betreffenden Derivate indirekt aus den Chloracetyl- oder Jodalkylanlagerungsprodd. des Anilopyrins durch Abspaltung von Halogenalkyl bei der Destillation. Die Acyl- und Alkylderivate der Anilinopyrazole sind eindeutig Aminopyrazole von der Formel III. Die Acylderivate bilden keine 4-Nitrooverbb., wohl aber die Alkylderivate. Diese Nitrooverbb. sind beständig und zeigen keine Umlagerung.

1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon (1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol), $C_{16}H_{15}N_3$ (IV., bezw. V., $R = C_6H_5$). Aus Antipyrinchlorid und 2 Mol. Anilin bei 200° . Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Prismen aus verdünntem Eisessig. F. 120° . Kp. $365-366^\circ$; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Ä., ll. in Alkohol, l. in verd. SS. Reduziert beim Erhitzen ammoniakal. Silberlsg., nicht aber FEHLINGsche Lsg. — $C_{16}H_{15}N_3$, HCl. Kryst. Pulver. F. ca. 118° . — $C_{10}H_{15}N_3$, HCl, $3H_2O$. Nadeln aus verd. Salzsäure. F. 67° . Gibt beim Erhitzen oder mit W. die freie Base zurück. — $(C_{16}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbrote Nadeln. F. 135° . — $C_{16}H_{15}N_3$, HJ, H_2O . Blättchen. F. 110° ; wl. in W., ll. in A. — $C_{16}H_{15}N_3$, HNO_3 . Weiße Nadeln aus A. F. 150° . Wird von W. zers. — $C_{16}H_{15}N_3$, H_2SO_4 . Weiße Nadeln. F. 153° . *Jodmethylat* (XII.). Aus dem Anilopyrazolon und Methyljodid. F. 174° . Ist identisch mit dem schon bekannten Hydrojodid des *Anilopyrins*.

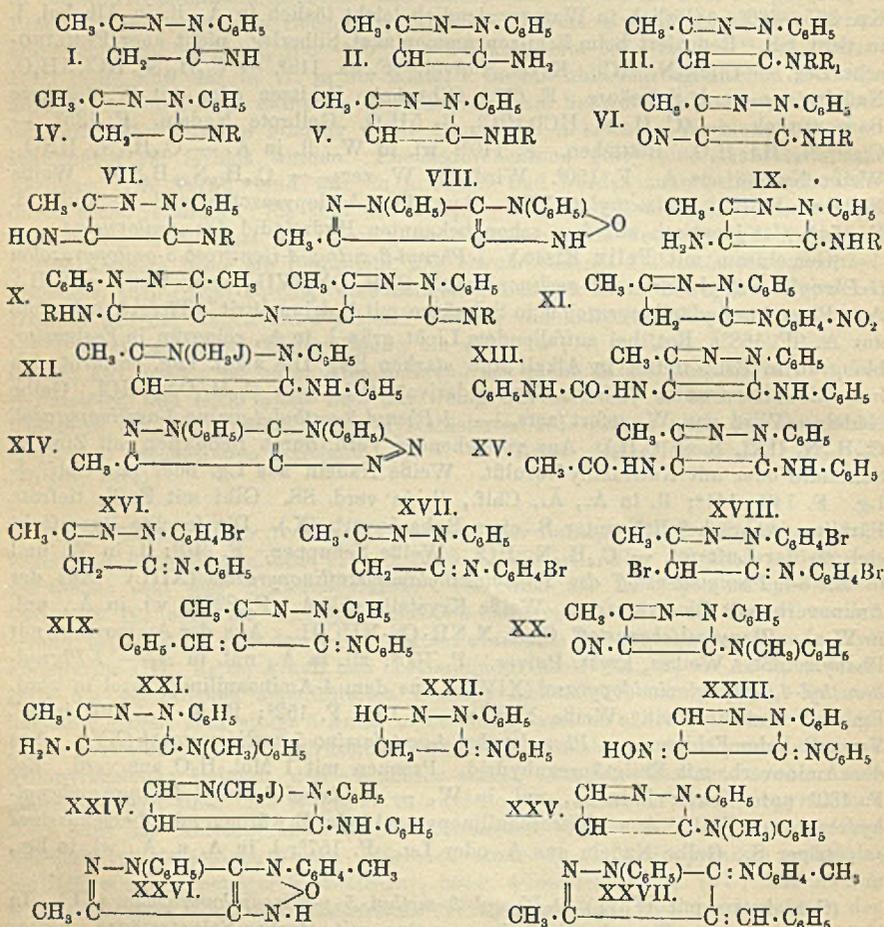
(Gemeinsam mit Felix Risse.) *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-anilopyrazolon (1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilinopyrazol)*, $C_{16}H_{14}ON_4$ (VII., bezw. VI., $R = C_6H_5$). Aus Phenylmethylanilopyrazolon in Salzsäure mit Natriumnitrit. Tiefgrüne Nadeln aus A. F. 168° . Rot, bei auffallendem Licht grün l. in A., reingrün in Essigester, blaugrün in Bzl., tiefrot in Alkali und starken SS. Die alkal. Lsg. entfärbt sich beim Erwärmen unter B. eines Furazanderivats (VIII.). — $C_{16}H_{14}ON_4$, HCl. Gelbe Nadeln. Wird von W. sofort zers. — *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol*, $C_{16}H_{16}N_4$ (IX., $R = C_6H_5$). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure oder mit Natriumhydrosulfit. Weiße Nadeln aus Lg. oder aus Chlf. + Lg. F. $140-141^\circ$; ll. in A., Ä., Chlf., ll. in verd. SS. Gibt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung, wahrscheinlich unter B. einer Rubazonverb. (X.). Die feuchte Base färbt sich an der Luft rot. — $C_{16}H_{16}N_4$, HCl. Weiße Schuppen. F. 240° ; ll. in W. und in A. — *Phenylharnstoff des Phenylmethylaminoanilino-pyrazols* (XIII.). Aus der Aminoverb. mit Phenylcyanat. Weiße Krystalle aus A. F. 220° ; wl. in Ä., unl. in W. — *Phenylsulfoharnstoff*, $C_{16}H_{14}N_3NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus der Aminoverb. mit Phenylsenfö. Weißes, kryst. Pulver. F. 160° ; zll. in A., unl. in Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenylazimidopyrazol* (XIV.). Aus dem 4-Aminoanilinopyrazol in verd. Eg. mit Natriumnitrit. Weiße Nadeln aus Lg. F. 152° ; ll. in A., unl. in W. Verpufft beim Erhitzen. — *Phenylmethyl-4-acetyl-amino-5-anilinopyrazol* (XV.). Aus der Aminoverb. mit Essigsäureanhydrid. Prismen mit 1 Mol. H_2O aus verd. Eg. F. 130° unter Zers.; l. in A., unl. in W. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazophenyl-hydrofurazan* (VIII.). Aus 4-Nitrosoanilinopyrazol beim Erwärmen mit überschüssiger salpetriger S. Gelbe Nadeln aus A. oder Lg. F. 157° ; l. in A. u. Ä., wl. in Eg., unl. in W.

(Gemeinsam mit Wurl.) *1-Phenyl-3-methyl-5-p-nitroanilopyrazolon* (XI.). In kleiner Menge aus Phenylmethylanilopyrazolon mit starker Salpetersäure, besser beim Erhitzen von 2,5-p-Nitroanilopyrinhydrochlorid. Gelbe Nadeln. F. 153° ; ll. in A., unl. in W., l. in h. verd. SS. Fuchsinrot l. in h., verd. Natronlauge. —

1-Phenyl-3-methyl-5-m-nitroanilopyrazolon (XI.). Analog aus 2,5-m-Nitroanilopyrinhydrochlorid. Gelbe Nadeln. F. 138°; ll. in A., unl. in W., l. in h., verd. SS., unl. in Natronlauge.

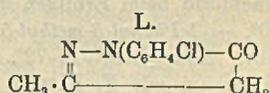
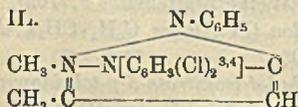
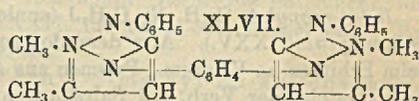
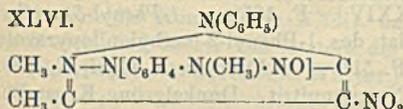
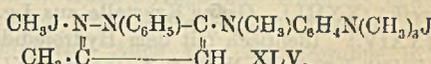
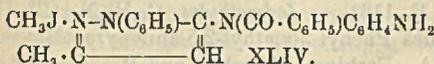
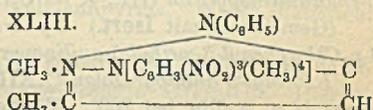
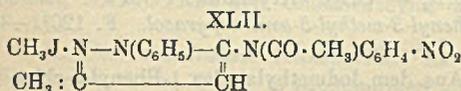
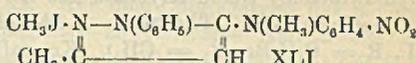
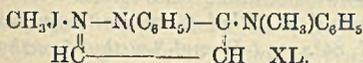
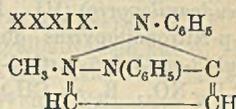
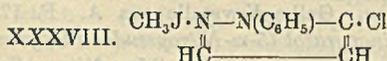
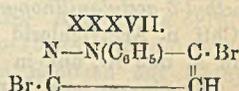
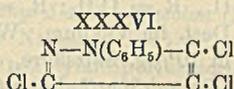
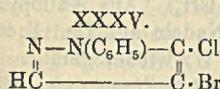
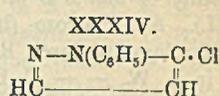
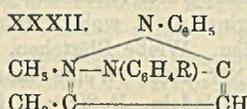
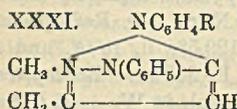
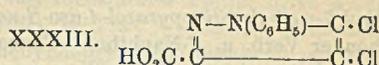
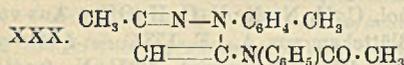
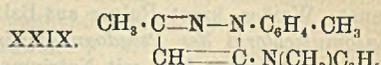
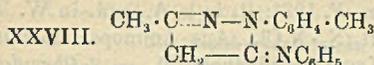
(Gemeinsam mit Fritz Isert.) *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon* (XVI.). Aus p-Bromanilopyrinhydrochlorid bei der Destillation im Vakuum. Kp₁₁ 240—250°. Farblose Nadeln aus A. F. 106°; ll. in A. und Ä. — *1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon*, C₁₆H₁₄N₂Cl (analog XVI.). Analog aus p-Chloranilopyrinhydrochlorid. F. 94°.

(Gemeinsam mit W. Thomas.) *1-Phenyl-3-methyl-5-p-bromanilopyrazolon* (XVII.). Aus 2,5-p-Bromanilopyrinhydrochlorid bei der Dest. im Vakuum oder aus p-Bromanilin und Antipyrinchlorid bei 200°. Farblose Krystalle aus verd. A. F. 136°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-p-chloranilopyrazolon* (analog XVII.). Farblose Nadeln. F. 139°. — *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-bromanilopyrazolon* (XVIII.?). Aus dem 5-Anilopyrazolon in Eg. mit 3 Mol. Brom. Weiße Nadeln aus A. F. 131°; ll. in A. und Ä., l. in konz. Salzsäure, unl. in Alkalien.



(Gemeinsam mit F. Risse.) *1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-5-anilopyrazolon* (XIX.). Aus Phenylmethylanilinopyrazol, Benzaldehyd und Chlorzink bei 125°. Gelbe Pris-

men aus A. F. 164°; l. in A. und Ä. mit blauer Fluorescenz; unl. in SS. und Alkalien. — *1-Phenyl-3-methyl-4-anisal-5-anilopyrazolon* (analog XIX.). Aus Phenylmethylanilinopyrazol, Anisaldehyd und Chlorzink bei 125°. Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A. F. 205°; l. in A. u. Ä. mit blauer Fluorescenz. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol* (*Pseudoanilopyrin*) (III., R = C₆H₅; R₁ = CH₃). Aus Antipyrinchlorid und 2 Mol. Methylanilin bei 200°. Weiße Nadeln aus verd. Salzsäure. F. 88,5°. — Hydrochlorid. Weiße kryst. M. Zerfällt mit W. sofort. — Nitroverb. (XX.). Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Natriumnitrit. Grüne Krystalle aus Ä. + PAe. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.



(Gemeinsam mit Felix Abraham.) *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-methylanilinopyrazol* (*4-Aminopseudoanilopyrin*) (XXI.). Aus vorstehender Nitroverb. durch

Reduktion mit Zinn u. Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure. Nadeln aus W. F. 85°; ll. in Ä. und A., wl. in W. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. — $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH_2$, HCl. Blättchen aus verd. Salzsäure. F. 197°; ll. in W. und A. — *Benzalverb.*, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle aus A. F. 101°; ll. in Ä., zwl. in A., unl. in W. — *o-Oxybenzalverb.*, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Grüngelbe Säulen aus A. F. 133°. — *Cinnamalverb.*, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Tiefgelbe Krystalle. F. 114°. — *Benzoylaminopseudoanilopyrin*, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 167°. — *Harnstoffderivat* des 4-Aminopseudoanilopyrins, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Aminopseudoanilopyrinhydrochlorid u. Kaliumcyanat. Weißes, kryst. Pulver aus Bzl. + PAc. F. 193°; ll. in h. A., unl. in W. — *Diazoniumchlorid* des Pseudoanilopyrins, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N_2 \cdot Cl$. Aus Aminopseudoanilopyrin in salzsaurer Lsg. mit Natriumnitrit. Kryst. zerfließliche M. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol-4-azo- β -naphthol*, $C_{17}H_{10}N_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6(OH)$. Aus vorstehender Verb. u. β -Naphthol. Tiefrote Blättchen aus A. F. 173°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthylanilinopyrazol (Pseudoäthylanilinopyrin)*, $C_{18}H_{18}N_3$ (analog XXI.). Aus Nitroso- (im Original steht wohl irrthümlich Nitro-. D. Ref.) pseudoäthylanilinopyrin durch Reduktion. Weiße Blättchen. F. 129,5°; ll. in A. und Ä., wl. in h. W. — $C_{18}H_{18}N_3 \cdot NH_2$, HCl. Weiße Nadeln. F. 220°. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{18}N_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln. F. 208°; ll. in A., unl. in W. — *1-Phenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol* (III., R = C_6H_5 ; R₁ = $CO \cdot CH_3$). Aus Anilopyrin in Chlf. u. Acetylchlorid durch Dest. im Vakuum. Weiße Nadeln aus Lg. F. 96°; ll. in A. und Ä., unl. in W., l. in 10%ig. Salzsäure, durch W. wieder gefällt.

(Gemeinsam mit Wurl.) *1-Phenyl-3-methyl-5-methyl-p-nitranilinopyrazol (5-p-Nitropseudoanilopyrin)* (III., R = $C_6H_4 \cdot NO_2$; R₁ = CH_3). Aus dem Jodmethylat des 2,5-p-Nitroanilopyrins durch Erhitzen. Gelbe Krystalle aus A. F. 174°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methyl-m-nitranilinopyrazol (5-m-Nitropseudoanilopyrin)* (III., R = $C_6H_4 \cdot NO_2$, R₁ = CH_3). Aus dem Jodmethylat des 2,5-m-Nitroanilopyrins durch Erhitzen. Gelbe Krystalle aus A. F. 125°.

(Gemeinsam mit Thomas.) *1-Phenyl-3-methyl-5-methyl-p-bromanilinopyrazol* (III., R = C_6H_4Br ; R₁ = CH_3). Krystalle. F. 84°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-methyl-p-chloranilinopyrazol* (III., R = C_6H_4Cl ; R₁ = CH_3). Krystalle. F. 61°.

(Gemeinsam mit Isert.) *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol*. F. 120°. — *1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol*. F. 126°.

1-Phenyl-5-anilopyrazolon (XXII.). Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-chloropyrazols u. Anilin bei 200°. Weiße Prismen. F. 138°. — *Isonitrosoverb.* (*Nitrosoverb.*) (XXIII.). Grüne Krystalle aus Lg. F. 113°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{13}N_3$, CH_3J (XXIV.). Identisch mit dem Hydrojodid des Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazols. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_2H_5J$ (analog XXIV.). Farblose Blättchen aus W. F. 149°. — *Jod-n-propylat*, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_3H_7J$ (analog XXIV.). F. 165°. — *1-Phenyl-5-methyl-anilinopyrazol* (XXV.). Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-2-methylanilinopyrazols beim Erhitzen im Vakuum. Prismen aus A. F. 51°. — *4-Nitrosoverb.*, $C_{18}H_{14}N_3 \cdot NO$. Aus vorstehender Verb. mit Salzsäure und Natriumnitrit. Dunkelgrüne Krystalle. F. 99°.

1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolon (IV., R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus dem Hydrojodid des 1-Phenyl-2,5-p-tolylaminopyrins bei der Destillation im Vakuum oder aus Antipyrinchlorid beim Erhitzen mit p-Toluidin. Weiße Blättchen. F. 109°. Kp.₁₅ 210—220°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-o-toluidopyrazolon* (IV., R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Analog dargestellt. Nadelchen. F. 72°. Kp.₁₅ 210—220°.

(Gemeinsam mit F. Risse.) *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-p-toluidopyrazolon* (VII., R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolon mit alkoh. Salzsäure und Natriumnitrit. Tiefgrüne Blättchen aus A. F. 117°; l. in Bzl. mit grüner, in Natronlauge mit roter Farbe. — $C_{17}H_{16}N_4O$, HCl. Rotgelber Nd. F. 152°.

Zerfällt leicht. — *1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-toluidinopyrazol* (IX., $R = C_6H_4 \cdot CH_3$). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natriumhydrosulfid. Weiße Nadeln aus Ä. + Lg. F. 131°; ll. in A. und Ä. Färbt sich an der Luft leicht rot. — $C_{17}H_{16}N_4 \cdot HCl$. Weiße Schuppen. F. 240–241°. — *Azimidoverb.*, $C_{17}H_{15}N_5$ (analog XIV.). Weiße Nadeln, die sich leicht rot färben. F. 111–112°. Verpufft; ll. in A. u. Ä. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{16}N_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O$. Weiße Blättchen. F. 193°. — *1-Phenyl-3-methylpyrazo-4,5-p-tolyldihydrofurazan* (XXVI.). Aus *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-p-toluidopyrazolon* in salzsaurer Lsg. mit Natriumnitrit. Gelbe Nadeln aus Ä. F. 176°; ll. in A. u. Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-5-nitrotoluidopyrazolon* [IV., $R = C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$]. Aus *1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolon* mit konz. Salpetersäure. Scharlachrote Nadeln aus verd. A. F. 97°. Unverändert l. in h., verd. Salzsäure. Etwas l. in h. Natronlauge mit fuchsinroter Farbe; ll. in A. und Ä. — *Nitrosoverb.* F. 150°. — *Furazanderivat.* F. 172°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-5-p-toluidopyrazolon* (XXVII.). Aus Phenylmethyltoluidinopyrazol mit Benzaldehyd und Chlorzink. Gelbgrüne Prismen. F. 163°; ll. in A., zll. in Ä. mit blauer Fluorescenz. — *1-Phenyl-3-methyl-4-anisal-5-p-toluidopyrazolon*, $C_{23}H_{23}ON_3$ (analog XXVII.). Analog mit Anisaldehyd dargestellt. Gelbe Nadeln. F. 184°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-anilopyrazolon* (XXVIII.). Aus p-Tolylanilopyrinhydrojodid bei der Dest. im Vakuum. Weiße Nadeln. F. 106°; ll. in organ. Lösungsmitteln u. verd. SS. — *1-o-Tolyl-3-methyl-5-anilopyrazolon* (XXVIII.). Analog aus o-Tolyl-anilopyrinhydrojodid. Weiße Nadeln. F. 131°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol* (XXIX.). Aus p-Tolylantipyrrinchlorid beim Erhitzen mit Methylanilin oder aus p-Tolylanilopyrinhydrojodid durch Dest. im Vakuum. Kp.₁₅ 225 bis 230°. Weiße Prismen, F. 96°. — $C_{18}H_{19}N_3$, HCl. Weiße Krystalle. F. 133,5°. Zerfällt leicht. — $(C_{18}H_{19}N_3, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln aus A. + HCl. F. 189°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol* (XXIX.). Aus o-Tolylanilopyrinhydrojodid durch Dest. im Vakuum. Kp.₁₅ 250°. Weiße Prismen. F. 67°. — *p-Tolyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol* (XXX.). Aus dem Chloracetylrat des p-Tolylanilopyrins durch Dest. im Vakuum. Kp.₂₀ 220–230°. Weiße Nadeln aus Lg. F. 84°. — *p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylanilinopyrazol*, $C_{11}H_{11}N_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (analog XXX.). Aus dem Chlorbenzoylat des p-Tolylanilopyrins. Weiße Blättchen. F. 114°.

II. *Über substituierte Iminopyrine.* Es wurden substituierte Anilopyrine durch Einw. von Nitro-, Chlor- u. Bromanilinen auf *Antipyrrinchlorid* dargestellt. Hierbei ergab sich, daß nur die m- und p-substituierten Aniline reagieren. Auch bei den Dichloranilinen und Nitrotoluidinen zeigte sich, daß derartige Substituenten in o-Stellung die Rk. der NH_2 -Gruppe verhindern. Auch eine Methylgruppe in o-Stellung erschwert die Rk., verhindert sie aber nicht. Es wurde untersucht, ob Verb. von der Konstitution XXXI. und XXXII. identisch oder isomer sind. Es ergab sich, daß immer das letztere der Fall ist.

(Bearbeitet von Friedrich Walter.) *1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol. 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester.* Aus Oxalessigester und Phenylhydrazin. F. 180–182°. — *5-Chlorpyrazolcarbonsäure.* Aus vorstehendem Ester mit Phosphoroxchlorid und Bzl. bei 160–170°. Weiße Nadeln aus W. F. 158°; ll. in A. u. Ä., l. in konz. Salzsäure. — $Ba(C_{10}H_6O_2N_2Cl)_2 + 6H_2O$. Weiße Blättchen aus W.; wl. in W. *Äthylester*, $C_{10}H_8ON_2ClOC_2H_5$. Weiße Blättchen aus PAe. F. 46°. — *Chlorid.* Weiße Nadeln aus PAe. F. 96°. — *1-Phenyl-4,5-dichlorpyrazol-3-carbonsäure* (XXXIII.). Aus Chlorpyrazolcarbonsäure in Eg. und Chlor. Weiße Prismen aus verd. A. F. 214°. — *1-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{10}H_6O_2N_2ClBr$. Aus Chlorpyrazolcarbonsäure u. Brom. Weiße Nadeln aus verd. A. F. 222°. — *1-Phenyl-5-pyrazolon.* Darst. aus Äthoxymethylenmalonsäureester u. Phenylhydrazin. Nadeln aus W. F. 118°. — *1-Phenyl-5-chlorpyrazol* (XXXIV.).

Aus 5-Chlorpyrazolcarbonsäure durch Erhitzen auf 200—210° und Dest. oder aus Phenyl-5-pyrazolon u. Phosphoroxychlorid. Farblose Fl. Kp. 250°; leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln; l. in konz. Salzsäure. — *1-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (XXXV.). Aus Phenyl-5-chlorpyrazol u. Brom. Weiße Prismen aus verd. A. F. 65°. — *1-Phenyl-4,5-dichlorpyrazol* (analog XXXV.). Aus Phenyl-5-chlorpyrazol u. Phosphorpentachlorid bei 150°. Farblose Prismen. F. 48°. — *1-Phenyl-3,4,5-trichlorpyrazol* (XXXVI.). Aus 1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazol und Chlor oder Phosphorpentachlorid. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 82°. Unzers. sublimierbar; ll. in A. und Ä., unl. in W. — *1-Phenyl-3,5-chlor-4-brompyrazol*. Aus Phenyl-3,5-dichlorpyrazol und Brom. Nadeln aus PAe. F. 85°. Unzers. sublimierbar. — *1-Phenyl-3,5-dibrompyrazol* (XXXVII.). Aus 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon u. Phosphoroxymethylat bei 130°. Weiße Blättchen aus A. F. 50°. — *1-Phenyl-3,4,5-tribrompyrazol*, $C_6H_3N_3Br_3$. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Brom und Eg. Nadeln aus verd. Eg. F. 122°; ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Jodmethylat des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols* (XXXVIII.). Farblose Nadeln aus W. F. 161° unter Zers. — *Chlormethylat*, $C_6H_7N_2Cl, CH_3Cl$. Farblose, zerfließliche Tafeln. F. 147°. — $(C_{10}H_{10}N_2Cl_2)_2PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle aus A. + HCl. F. 207°. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2Cl \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. F. 106°. — *Jodäthylat*, $C_6H_7N_2Cl, C_2H_5J$. Farblose Nadeln. F. 209°. — *Chloräthylat*. F. 181°. — *Platindoppelsalz*. F. 217°. — *Jod-n-propylat*, $C_6H_7N_2Cl, C_3H_7J$. Weiße Prismen aus A. F. 156° unter Zers. — *1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol* (XXXIX.). Aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols mit 2 Mol. Anilin bei 125°. Farblose, monokline Krystalle aus A. F. 128°; ll. in A. und verd. SS. — $C_{16}H_{15}N_3, HCl$. Weiße, zerfließliche, kryst. M. — $(C_{16}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen aus A. + HCl. F. 177°. — $C_{16}H_{15}N_3, HJ$. Nadeln aus W. F. 161°. Identisch mit dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-anilopyrazols. — Rhodanat, $C_{16}H_{15}N_3, CNSH$. Gelbe Blättchen aus A. F. 137°. — Pikrat, $C_{16}H_{15}N_3, C_6H_5(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. F. 104°. — *Jodmethylat* (XL.). Farblose Krystalle aus W. F. 124—125°. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{15}N_3, C_2H_5J$. F. 146°. — *Jodbenzoylat*, $C_{16}H_{15}N_3, C_6H_5COJ$. Aus dem zerfließlichen Chlorbenzoylat mit Jodkalium. Rotgelbe quadratische Tafeln. F. 108°. — *1-Phenyl-2-äthyl-2,5-anilopyrazol* (analog XXXIX.). Aus dem Jodäthylat des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols u. Anilin. Prismen. F. 155°. — $(C_{17}H_{17}N_3, HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F. 197°. — $C_{17}H_{17}N_3, HJ$. Farblose Krystalle. F. 149°. Identisch mit dem Jodäthylat des 1-Phenyl-5-anilopyrazols. — Pikrat. F. 172°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{17}N_3, CH_3J$. Weiße Blättchen. F. 119°. — *1-Phenyl-2-n-propyl-2,5-anilopyrazol*, $C_{18}H_{19}N_3$ (analog XXXIX.). Aus dem Jodpropylat des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols und Anilin. Farblose Krystalle. F. 124,5°. — Platindoppelsalz. F. 195°. — Hydrojodid. F. 165°.

(Bearbeitet von Erich Wurl und Felix Doepmann.) Über 2,5-Nitro-u. Aminoderivate des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazols oder Anilopyrins. *2,5-m-Nitroanilopyrin* (XXXII., R = NO₂). Aus Antipyrinchlorid u. 2 Mol. m-Nitranilin bei 135°. Dunkelrote Prismen aus Bzl. + PAe. F. 114°; zll. in A. und Ä., wl. in sd. W. — $(C_{17}H_{15}O_2N_4, HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rote Nadelchen aus A. + HCl. F. 204° unter Zers. — $C_{17}H_{15}O_2N_4, HJ$. Gelbliche Krystalle. F. 164°. — *Jodmethylat* (XLI.). Gelbliche Nadeln aus W. F. 144°. — *Jodacetylrat* (XLII.). Aus dem Chloracetylrat mit Jodkalium. Gelbe Krystalle aus A. F. 196°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Jodbenzoylat* (analog XLII.). Gelbe Krystalle. F. 178°; wl. in k. W. — *2,5-p-Nitroanilopyrin* (XXXII., R = NO₂). Aus Antipyrinchlorid und p-Nitranilin bei 145°. Tiefrote, grünlich schillernde Krystalle aus verd. A. F. 129°. — $(C_{17}H_{15}O_2N_4, HCl)_2PtCl_4$. Braunrote Krystalle aus A. + HCl. F. 217° (bei 215° Entfärbung). — $C_{17}H_{15}O_2N_4, HJ$. Gelbe Nadeln. F. 193° unter Zers. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{15}O_2N_4, CH_3J$. Derbe Krystalle aus verd. A. F. 194° unter Zers.; wl. in k. W., l. in A. — *2,5-Nitrotoluidopyrin* (XLIII.).

Aus Antipyrinchlorid und 3-Nitro-p-toluidin bei 130°. Rote Krystalle. F. 100°. — $(C_{18}H_{18}O_2N_4, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln. F. 131°. — Pikrat, $C_{18}H_{18}O_2N_4, C_6H_5O_7N$. Gelbe, körnige Krystalle. F. 145°.

2,5-m-Aminoanilopyrin (2,5-m-Phenylendiaminopyrin) (XXXII., R = NH₂). Aus dem m-Nitroanilopyrin durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure oder aus m-Acetyl-aminoanilopyrin durch Kochen mit konz. Salzsäure. Zu Drusen vereinigte Nadeln aus Eg. F. 43–50°; sll. in A., zwl. in W. Reagiert stark alkalisch. — $C_{17}H_{18}N_4, 2HCl$. Farblose Nadeln aus A. + Ä. Zers. sich gegen 260° ohne deutlich zu schm. — $C_{17}H_{18}N_4, 2HCl, PtCl_4$. Braunrote Prismen aus A. + HCl. Entfärbt sich bei 227°. Verkohlt ohne zu schm. — *2,5-m-Acetylaminoanilopyrin* (XXXII., R = NH·CO·CH₃). Aus Antipyrinchlorid und 2 Mol. Monoacetyl-m-phenylendiamin bei 130°. Wasserhelle Krystalle aus A. F. 212°. Stark basisch; wl. in W., zl. in den meisten Lösungsmitteln. — *2,5-Benzoylaminoanilopyrin* (XXXII., R = NH·CO·C₆H₅). Aus Aminoanilopyrin beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid. Farblose Prismen aus verd. A. F. 172°; ll. in A. und verd. SS., wl. in W. und Ä. — *Jodbenzoylat des Aminoanilopyrins* (XLIV.). Aus dem mit Benzoylchlorid entstehenden hygroskopischen Chlorbenzoylat mit Jodkalium. Krystalle aus A. F. 218°; wl. in k. W., ll. in A., ll. in SS. — $C_{24}H_{21}ON_2J \cdot NH_2, HCl$. Prismen. F. 222°; wl. in W., ll. in A. — *2,5-p-Aminoanilopyrin* (XXXII., R = NH₂). Aus p-Nitroanilopyrin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder besser aus Acetylaminoanilopyrin mit Salzsäure. Krystalle aus Lg. F. 112°. Reagiert stark alkalisch. — $C_{17}H_{18}N_4, 2HCl$. Farblose Krystalle aus A. + Ä. F. 245°; sll. in W. und A. — *2,5-p-Acetylaminoanilopyrin* (XXXII., R = NH·CO·CH₃). Aus Antipyrinchlorid und Monoacetyl-p-phenylendiamin. Farblose Krystalle aus verd. A. F. 196°; wl. in W., ll. in A. Stark basisch. — Hydrojodid. Farblose Nadeln. F. 151°; wl. in k. W. — *2,5-p-Dimethylaminoanilopyrin (2,5-p-Dimethylphenylendiaminopyrin)* [XXXII., R = N(CH₃)₂]. Aus Antipyrinchlorid und Dimethyl-p-phenylendiamin. Grünliche, vierseitige Tafeln aus Ä. oder gelbgrüne Prismen aus Lg. F. 120°; ll. in A. und verd. SS., wl. in Ä. Zieht CO₂ aus der Luft an. — Dihydrochlorid, $C_{19}H_{22}N_4, 2HCl$. Weiße Nadeln. F. 224°. — Monohydrochlorid, $C_{19}H_{22}N_4, HCl + H_2O$. Grünliche Krystalle. F. 116°. Zerfließlich; ll. in A., sll. in W. — Dihydrojodid, $C_{19}H_{22}N_4, 2HJ$. Sechseckige Tafeln. F. 208°. — Monohydrojodid, $C_{19}H_{22}N_4, HJ + H_2O$. Grünliche Krystalle aus W. F. 72–73°; wl. in k. W. — *Dijodmethylat* (XLV.). Farblose Nadelchen aus A. + Ä. F. 205°; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Monojodmethylat* [XXXII., R = N(CH₃)₂J]. Krystallinisches Pulver. F. 153°; sll. in A. Reagiert stark alkalisch. — *Nitrosamin des p-Methylaminoanilopyrins* [XXXII., R = N(CH₃)·NO]. Aus Dimethylaminoanilopyrin und salpetriger S. Orangegelbe Blättchen aus A., Prismen aus Bzl. F. 169°; ll. in SS., wl. in A. u. Ä. Tiefrot l. in konz. Salzsäure. — *2,5-Monomethylaminoanilopyrin* (XXXII., R = NH·CH₃). Aus vorstehendem Nitrosamin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Gelbe Nadeln aus Lg. F. 143°; ll. in A., wl. in W. Reagiert basisch. — Hydrochlorid. Farblose, hygroskopische Nadelchen. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{12}N_3 \cdot C_6H_4N(CH_3)CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 142°; ll. in A., wl. in W. — *Nitrosamin des 2,5-Methylamino-4-nitroanilopyrins* (XLVI.). Aus dem Nitrosamin des p-Methylaminoanilopyrins beim Einleiten von gasförmiger, salpetriger S. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 164°; wl. in k., ll. in h. A., unl. in W. Intensiv gelb l. in verd. SS. — $C_{19}H_{18}O_2N_6, HJ$. Braunrote Nadeln aus W. F. 192°. — *m-Phenylendiaminopyrin* (XLVII.). Aus gleichen Mol. m-Phenylendiamin und Antipyrinchlorid bei 130°. Gelbliche Kryställchen aus Toluol. F. 204°; zll. in Bzl., zwl. in h. A., unl. in W. u. Ä. Reagiert stark alkalisch. — $C_{18}H_{20}N_6, 2HCl, PtCl_4$. Gelbrotes, krystallinisches Pulver. Zers. sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. — $C_{18}H_{20}N_6, 2HJ + 4H_2O$. Farblose Blättchen. F. 203°; wl. in kaltem Wasser. —

Jodmethylat (XLVIII.). Farblose Kryställchen aus A. + Ä. F. 154°; ll. in W. und A.

(Bearbeitet von Wilhelm Thomas und Fritz Isert.) Über die isomeren 1- und 2,5-Chlor- und Bromderivate des Anilopyrins. *2,5-p-Chloranilopyrin* (XXXII., R = Cl). Aus p-Chloranilin und Antipyrinchlorid oder 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazoljodmethylat. Gelbliche Prismen aus Lg. F. 78°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. Stark basisch. — $C_{17}H_{16}N_3Cl, HCl$. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver. — $(C_{17}H_{17}N_3Cl_2)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Dunkelrote Prismen aus A. + HCl. F. 89° unter Schäumen. — $C_{17}H_{16}N_3Cl, HJ$. Farblose Krystalle aus W. F. 180°. — Pikrat, $C_{17}H_{10}N_3Cl, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 147°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{10}N_3Cl, CH_3J$. Weiße Krystalle. F. 192°; wl. in k. W., ll. in h. W. und A. — *Jodäthylat*. F. 172°. — *Jodbenzoylat*. Aus dem Chlorbenzoylat mit Jodkalium. F. 183°. — *2,5-as-o-Dichloranilopyrin* (IL.). Aus 1,3,4-Dichloranilin und Antipyrinchlorid. Gelbes Öl. Siedet nicht unzers. Reagiert stark alkalisch. — Pikrat, $C_{17}H_{15}N_3Cl_2, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen aus A. F. 152°; ll. in A., unl. in k. W. und in Ä. — *Jodmethylat*. Weiße Nadeln. F. 191°; ll. in A., wl. in W. — *2,5-p-Bromanilopyrin* (XXXII., R = Br). Aus p-Bromanilin u. Antipyrinchlorid. Derbe Krystalle. F. 81°; ll. in A. und Ä., unl. in W. Reagiert stark alkalisch. — $(C_{17}H_{16}N_3Br, HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote Prismen mit $5H_2O$ aus A. + HCl. F. 115°. — $C_{17}H_{16}N_3Br, HJ$. Weiße Nadeln aus W. F. 206°. — Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 159°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{10}N_3Br, CH_3J$. Weiße Prismen aus W. oder aus A. + Ä. F. 193°. — *Jodäthylat*, $C_{17}H_{10}N_3Br, C_2H_5J$. F. 176°. — *2,5-m-Bromanilopyrin* (XXXII., R = Br). Aus m-Bromanilin u. Antipyrinchlorid. Hellgelbes Öl. Reagiert stark alkalisch. — $(C_{17}H_{16}N_3Br, HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote, wasserfreie Prismen aus A. + HCl. F. 211°. — $C_{17}H_{16}N_3Br, HJ$. Weiße Nadeln aus W. F. 205°. — Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 190°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{10}N_3Br, CH_3J$. Krystalle aus Benzol. F. 133°. — *Jodäthylat*, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_2H_5J$. Krystalle. F. 118°.

p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon (L.). Aus p-Chlorphenylhydrazin und Acetessigester. Weiße Nadelchen aus A. F. 172°; zll. in A., unl. in Ä. — *p-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol*. Aus vorstehender Verb. mit Phosphoroxchlorid bei 150°. Weiße Nadeln aus Ä. F. 88°. — *Jodmethylat*. Farblose Nadeln aus W. F. 233° unter Zers. — *Sulfatmethylat*. Farblose Krystalle. — *1-p-Chloranilopyrin* (XXXI., R = Cl). Aus dem Jodmethylat oder Sulfatmethylat des p-Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols mit Anilin bei 110°. Hellgelbe Nadeln aus Lg. F. 96°; l. in A., Ä. und verd. SS., wl. in W. — $C_{17}H_{16}N_3Cl, HCl$. Kryst. M. Sehr hygroskopisch. F. 200°. — $(C_{17}H_{16}N_3Cl, HCl)_2PtCl_4$. Hellrote Prismen aus A. + HCl. F. 199°. — $C_{17}H_{16}N_3Cl, HJ$. Farblose Nadeln aus W. F. 189°. — Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Cl, C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. F. 192°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{16}N_3Cl, CH_3J$. Farblose Tafeln mit 1 Mol. W. F. 70°. Wasserfrei: F. 159°. — *Chlormethylat*. F. 155°. Sehr hygroskopisch. — *1-p-Bromanilopyrin* (XXXI., R = Br). Aus dem Chlormethylat oder Jodmethylat des Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols und Anilin. Rötlichgelbe Krystalle aus Lg. F. 119°; ll. in Ä. und A. Stark basisch. — $C_{17}H_{16}N_3Br, HCl$. Kryst., weißes Pulver. Sehr hygroskopisch. F. 202–203°. — $(C_{17}H_{16}N_3Br, HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Zers. sich bei 202° unter Schäumen. — $(C_{17}H_{16}N_3Br, HCl)AuCl_3$. Dunkelrote Nadelchen. F. 166°. — $C_{17}H_{16}N_3Br, HJ$. Weiße Nadeln. F. 176°. — Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 193°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{16}N_3Br, CH_3J$. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 101°. Wasserfrei: F. 153°. — *Chlormethylat*, $C_{17}H_{16}N_3Br, CH_2Cl$. F. 157°.

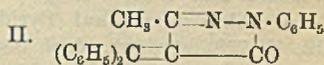
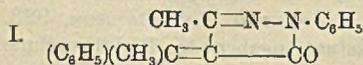
(Bearbeitet von Waldemar Mentzel.) Über die isomeren 1-Phenyl-2,5-tolyliminopyrine und die 1-Tolylanilopyrine. *1-Phenyl-2,5-p-tolyliminopyrin* (XXXII., R = CH_3). Aus Antipyrinchlorid und p-Toluidin. Weiße

Blättchen. F. 106°; ll. in A., Ä. und verd. SS., wl. in W. — $C_{18}H_{19}N_3, HCl$. Weißes, sehr hygroskopisches Krystallpulver aus A. + Ä. F. 207°. — $(C_{18}H_{19}N_3, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Rotgelbe Nadeln aus A. + HCl. F. 138°. — $C_{18}H_{19}N_3, HJ$. Weiße Prismen aus W. F. 166°. — Pikrat, $C_{18}H_{19}N_3, C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 144°. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Wasserhelle Nadeln. F. 187°. — *Jodacetylrat*. F. 166°. — *Jodbenzoylat*. F. 207°. — *1-Phenyl-2,5-o-tolyliminopyrin* (XXXII, R = CH_3). Aus Antipyrinchlorid und o-Toluidin. Weiße Schuppen. F. 69°. — $C_{18}H_{19}N_3, HJ$. An der Luft leicht rötlich werdende Blättchen aus W. F. 157°. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Wasserhelle Nadeln aus W. F. 192°. — *p-Tolylanilopyrin* (XXXI, R = CH_3). Aus p-Tolylantipyrinchlorid und Anilin bei 125°. Gelbliche Krystalle aus Ä. F. 106°; ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W. Stark basisch. — $(C_{18}H_{19}N_3, HCl)_2PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln aus A. + HCl. F. 210°. — $C_{18}H_{19}N_3, HJ$. Weiße Blättchen. F. 165,5°; wl. in k. W. — Pikrat, $C_{18}H_{19}N_3, C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F. 169°. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Weiße Prismen. F. 175°. — *Jodbenzoylat*. F. 147°. — *Jodacetylrat*. F. 206°. — *o-Tolylanilopyrin* (XXXI, R = CH_3). Aus o-Tolylantipyrinchlorid und Anilin. Fast weiße Nadeln aus Ä. F. 129°; wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Stark basisch. — $C_{18}H_{19}N_3, HJ$. Weiße Nadeln. F. 196°; wl. in k. W. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Lange Nadeln. F. 167°. (LIEBIGS Ann. 385. 1—102. 7/11. 1911. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. Heiduschka und O. Rothacker, Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und über das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon. Analog dem Benzaldehyd bilden auch die Nitrobenzaldehyde mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sowohl die nitrierten Indogenide, als auch Bispyrazolonderivate. Die Reduktion der nitrierten Indogenide ergab kein befriedigendes Resultat. Aromatische Ketone lassen sich mit Phenylmethylpyrazolon nur mit Hilfe von Chlorzink condensieren. Hierbei entstehen nur Indogenide, nicht aber Bispyrazolonderivate. 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon geht in freiem Zustande äußerst leicht in 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon und in Rubazonsäure über, so daß sich keine Harnstoffe oder Acidyllderivate daraus herstellen lassen. Doch gelang es, die Base zu diazotieren u. eine Reihe SCHIFF-scher Basen daraus zu gewinnen.

Experimenteller Teil. *o-Nitro-4-benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Rote Nadeln aus A., F. 157°, ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in k. A. — *o-Nitro-4-benzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{27}H_{23}O_4N_5$. Gelbliche Blättchen aus A., F. 146° unter Zers., unl. in Ä. und Bzl., zwl. in A. — *m-Nitro-4-benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Scharlachrote Nadelchen aus A., F. 162°, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A. — *m-Nitro-4-benzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{27}H_{23}O_4N_5$. Schwachgelbe Blättchen aus A., unl. in Ä. u. Bzl., F. 150° unter Zers. — *p-Nitro-4-benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Braunrote Krystalle aus A., F. 171°, ll. in Ä. und Bzl., swl. in A. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür das Zinnchloriddoppelsalz eines orangeroten Farbstoffes vom F. 205°.



Verb. $C_{18}H_{16}ON_2$ (I). Aus Acetophenon und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Chlorzink bei 140°. Orangefarbige Krystalle aus A., F. 89°, ll. in Ä. und Bzl. — *Verb. $C_{23}H_{18}ON_2$ (II).* Analog aus Benzophenon. Dunkelorangerote Blättchen aus verd. A., F. 133°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *1-Phenyl-3-methyl-4-cinnamalamino-* (im Original steht -styrikenamino-) *5-pyrazolon*, $C_{18}H_{17}ON_3$. Aus dem Reduktionsprod. von 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon mit Zimt-

aldehyd. Rötlichbraune Krystalle aus A. + Ä., F. 192°, ll. in A. — 1-Phenyl-3-methyl-4-o-nitrobenzalamino-5-pyrazolon, $C_{17}H_{14}O_3N_4$. Analog mit o-Nitrobenzaldehyd. Fleischrote Blättchen aus A., F. 198°, wl. in k. A., unl. in Ä. *Verb.* $C_{41}H_{34}O_6N_6$. Aus 4-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolonhydrochlorid u. o-Oxybenzaldehyd. Gelbes Pulver. Schm. bei 360° noch nicht. *Verb.* $C_{44}H_{40}O_6N_6$. Aus 4-Amino-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolonhydrochlorid und Vanillin. Gelbes, bei 360° noch nicht schm. Pulver, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. *Verb.* $C_{44}H_{38}O_6N_6$. Analog mit Piperonal. Gelbe Krystalle aus A. + Ä., F. 235°, zll. in A., unl. in Ä. Orangegeb l. in Alkalien. *Verb.* $C_{44}H_{42}O_6N_2$. Analog mit Anisaldehyd. Gelbe, mkr. Krystalle aus A. + Ä., F. 252°, zll. in A., unl. in Ä. Orangegeb l. in Alkalien. Die vier letztgenannten Kondensationsprodd. sind offenbar aus je 3 Mol. Aldehyd u. 2 Mol. Aminopyrazolon entstanden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 533—42. 21/10 1911. München. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) POSNER.

F. Calzolari, *Über die Zusammensetzung von eisenhaltigen Antipyrinverbindungen.* Vf. hat Best. des Gefrierpunktes von wss. Antipyrinlsgg., sowohl rein als auch mit Zusatz von Eisensalzen gemacht. Während bei reinem Antipyrin die dem Mol.-Gew. 188 entsprechenden Werte gefunden wurden, ergaben Zusätze von Eisenaun in verschiedenen Mengen ganz anormale Werte, und zwar um so höhere, je mehr Antipyrin zur Best. genommen wurde, so daß auf eine komplexe Bindung des Eisenauns geschlossen werden muß. Dasselbe war bei FeF_3 der Fall. — Für Ferripyridin werden als Formeln angegeben: $2FeCl_3 \cdot 3C_{11}H_{12}N_2O$ und $FeCl_3 \cdot 3C_{11}H_{12}N_2O$.

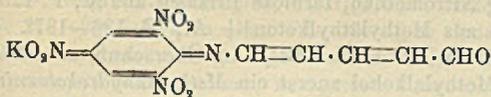
Die zweite Formel ist vor der Hand nicht ausgeschlossen, da Vf. eine analoge Verb. mit $Fe(SCN)_3$ hergestellt hat: $Fe(SCN)_3 \cdot 3C_{11}H_{12}N_2O$. Zur Feststellung der Formel wurde Ferripyridin nach folgender Methode hergestellt: Zu einer Lsg. von 20 g Eisenaun in 80 g W. gibt man 4 g Antipyrin und, sobald die Fl. eine blutrote Färbung angenommen hat, eine Lsg. von 40 g NaCl in 200 g W. Alsbald scheidet sich das Ferripyridin krystallinisch aus. Die Analyse ergab 12,86, resp. 12,72% Fe, 23,78, resp. 23,93% Cl u. 63,34% Antipyrin, entsprechend der Formel $2FeCl_3 \cdot 3C_{11}H_{12}N_2O$ (Fe 12,57%, Cl 23,94%, Antipyrin 63,49%). — Eine analoge Verb. konnte Vf. herstellen mit $FeBr_3$: $2FeBr_3 \cdot 3C_{11}H_{12}N_2O$. (Boll. Chim. Farm. 50. 763—67. Oktober. [September] 1911. Ferrara. Chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

Eng. Bamberger, *Berichtigung einer älteren Angabe über Phenylmethyltriazol.* Die Angaben von PELLIZZARI (Gazz. chim. ital. 41. II. 93; C. 1911. II. 1938; vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2385; C. 93. II. 1004) über die B. von 1-Phenyl-5-methyltriazol und Cyanphenylacetamidin bei der Decarboxylierung der 1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäure und die Eigenschaften dieser Körper werden bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3564—65. 9/12. [18/11.] 1911.) HÖHN.

M. Busch und Walter Kögel, *Zur Kenntnis des Pikrylpyridiniumchlorids.* Die Einw. von Pikrylchlorid auf Pyridin hat WEDEKIND (LIEBIGS Ann. 323. 263; C. 1902. II. 778) studiert, doch bedürfen seine Angaben der Richtigstellung. Er beschreibt das Pyridinpicrylchlorid als amorph und so unbeständig, daß es schon beim Umkrystallisieren aus hydroxyllhaltigen Lösungsmitteln in Pyridinpicrat verwandelt wird, welches letztere WEDEKIND übrigens unrichtig als Pikrylpyridiniumhydroxyd, $C_6H_5 : N(OH)[C_6H_2(NO_2)_3]$, formuliert. In Wirklichkeit ist Pikrylpyridiniumchlorid ein gut krystallisierendes, relativ beständiges Salz, das sich aus A. umkrystallisieren läßt. Ist bei seiner B. aus Pikrylchlorid und Pyridin in A. Pyridin im Überschuß vorhanden, so entsteht ein roter Farbstoff als Nebenprod., wendet

man dagegen äquimolekulare Mengen der beiden Komponenten an, so krystallisiert zuerst *Pikrylpyridiniumpikrat* aus, verwendet man aber einen Überschuß von Pikrylchlorid, so entsteht eine Anlagerungsverb. aus gleichen Molekülen Pikrylpyridiniumchlorid u. Pikrylchlorid. Alkoh. u. wss. Lsgg. von Pikrylpyridiniumchlorid färben sich mit Alkali momentan dunkelrot, aber nicht, wie WEDEKIND annimmt, infolge von Pyridinpikratbildung, sondern durch B. eines der ZINCKESCHEN Pyridinfarbstoffe.

Experimentelles. *Pikrylpyridiniumchlorid*, $C_6H_5 : N(Cl)[C_6H_2(NO_2)_3]$. Fast farblose, monokline Krystalle aus A., F. 128°, ll. in k. W., zwl. in A., swl. in Ä. Bleibt an der Luft tagelang unverändert, geht aber allmählich unter Gelbfärbung in *Pikrylpyridiniumpikrat* über. Liefert mit alkoh. KOH ein *Farbstoffkaliumsalz*



$C_{11}H_7O_7N_4K$ von wahrscheinlich nebenstehender Konstitution. Rotbraune, kantharidenglänzende Prismen aus absol. A. Bis 260° unverändert. Ver-

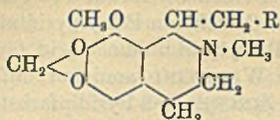
pufft beim Erhitzen; zwl. in A., von W. unter Zers. gel. Mit Anilin liefert *Pikrylpyridiniumchlorid* glatt *Pikrylanilin* und *Pyridinchlorhydrat*. — *Pikrylpyridiniumpikrat*, $C_{17}H_6O_{13}N_7 = C_6H_5 : N[C_6H_2(NO_2)_3][OC_6H_2(NO_2)_3]$. Gelbe Nadeln oder braungelbe Prismen aus verd. A. + HCl. Blätter aus Aceton, F. 223°. Zerfällt in sd. W. — *Pikrylpyridiniumjodid*, $C_{11}H_7O_6N_4J + H_2O = C_6H_5 : N(J)[C_6H_2(NO_2)_3]$. Orangefarbige Blättchen, F. 155°. — *Additionsverb.* $C_{11}H_7O_6N_4Cl, C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Aus *Pikrylpyridiniumchlorid* u. *Pikrylchlorid*. Schwach gelbgrüne Nadeln aus absol. A., F. 151°. Ziemlich beständig. Von k. W. oder von sd. A. zerlegt. *Pikrylpyridiniumchlorid* verursacht ein Hautekzem. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 507—14. 21/10. 1911. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Ferdinand Roques, *Über verschiedene, in der Therapie bisweilen zur Anwendung kommende Cocainsalze*. Bromhydrat u. Jodhydrat sind krystallinisch, wie das Chlorhydrat, ohne vor diesem irgendwelche Vorteile zu besitzen. Das Nitrat bildet große, gegen Lackmus neutral reagierende, beständige Krystalle, ll. in W., A., Aceton u. Chlf. Das krystallinische Sulfat ist das saure Salz; das neutrale Sulfat krystallisiert nicht. Beim Versetzen der alkoh. Lsg. des neutralen Sulfats mit Ä. scheidet sich das saure Sulfat ab. Das Salicylat krystallisiert leicht; es ist beständig, neutral gegen Lackmus u. in W. u. den organischen Lösungsmitteln ll. Das Benzoat bildet eine honigartige M., die sich mit der Zeit unter B. von freier Benzoesäure oder Benzoylcegonin zers. u. dadurch in W. u. Ä. teilweise unl. wird. Das Gleiche ist der Fall beim Phenolat. Das Borat ist ein pulverförmiges Prod. von wechselnder Zus., welches häufig in W. nicht völlig l. ist u. in diesem Falle freies Cocain enthält. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 216—18.) DÜSTERBEHN.

Edward Hope und Robert Robinson, *Synthetische Versuche in der Gruppe der Isochinolinalkaloide*. Teil II. *Die Konstitution der Kondensationsprodukte des Kotarnins und die Kondensation des Kotarnins mit aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 1153; C. 1911. II. 473.) Nach einer von LAPWORTH angeregten Erklärung des Verlaufes der *Knoevenagel'schen Reaktion* kann die *Kondensation des Kotarnins* und anderer Pseudobasen mit *Nitroverb.* und anderen *Verb.* vom Typus $H \cdot X$ mit negativem X so gedeutet werden, daß die Ammoniumhydroxydform mit $H \cdot X$ unter Abspaltung von W. reagiert, worauf das X vom N zum benachbarten C verschoben wird; die der in der *KNOEVENAGEL'SCHEN Rk.* eintretenden Abspaltung der sekundären Base aus dem Kondensationsprod. entsprechende Aufspaltung des Isochinolinringes tritt im

allgemeinen nicht ein. Wenn in einigen Fällen Natriumäthylat als Kondensationsmittel angewendet werden mußte, so kann dieses hiernach nur die Wrkg. haben, daß eine schwache Pseudosäure zur B. des negativen Ions veranlaßt wird. Daß die Kondensationsprodd. die allgemeine Formel (s. nebensteh.) haben, wird durch das Verhalten ihrer Jodmethylate sehr wahrscheinlich gemacht. In vielen Fällen lassen sich die Kondensationsprodd. durch Hydrolyse leicht wieder in die Komponenten zerlegen.



Experimentelles. *Anhydrokotarninnitromethan*, $C_{13}H_{16}O_5N_2$ ($R = NO_2$), aus 20 g Kotarnin in 40 cem A. u. 15 g Nitromethan, farblose Prismen aus A., F. 129°, ll. in sd. A.; Pikrat, gelbe Nadeln aus Methyläthylketon + A., F. 136—137°. — Kocht man ein Harz, aus dessen Lsg. in Methylalkohol zuerst ein *Methylanhydrokotarninnitromethanjodmethylat*, $C_{15}H_{21}O_5N_2J$, tiefgelbe Krystalle, F. 229°, auskrystallisiert, das wahrscheinlich die Konstitution $C_8H_9O_5(CH:CH \cdot NO_2)CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$ hat, da das entsprechende Chlorid beim Kochen mit KOH Trimethylamin liefert. Aus der Mutterlauge krystallisiert Verb. $C_{14}H_{19}O_5N_2J$, gelbliche Nadeln aus W. mit H_2O , F. 105—115°, und nach dem Wiedererstarren F. 196—198°, die wohl das normale *Jodmethylat* ist, denn sie ist kaum gefärbt und gibt mit Alkali keine flüchtige Base. — *Anhydrokotarninnitroäthan*, aus 6 g Kotarnin in A. beim Kochen mit 1,9 g Nitroäthan in 10 Min., amorph; Pikrat, grünlichgelbe Prismen aus Aceton, F. 114—116°; *Jodmethylat*, $C_{15}H_{21}O_5N_2J$, gelbliche Tafeln aus Methylalkohol, F. 216—218° (Zers.).

Anhydrokotarnin-2-nitrotoluol, $C_{16}H_{20}O_5N_2$ ($R = \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$), aus 5 g Kotarnin und 10 g o-Nitrotoluol in 50 cem A. in Ggw. von Natriumäthylat (aus 0,5 g Na) in 24 Stdn.; man macht salzsauer, zieht mit Ä. aus, sättigt die wss. Schicht mit Natriumacetat und äthert wieder aus; die über das Pikrat, $C_{25}H_{23}O_{12}N_6$, intensiv gelbe Prismen, F. 203—205°, swl., isolierte Base bildet gelbliche Prismen aus Methylalkohol, F. 75°, ll. in A., Ä., wl. in Methylalkohol, PAe., wird durch sd. Eg. nicht zers. — *Anhydrokotarnin-4-nitrotoluol*, $C_{16}H_{20}O_5N_2$, aus 10 g Kotarnin, 15 g p-Nitrotoluol in 100 cem A. in Ggw. von $NaOC_2H_5$ (aus 1 g Na) in 24 Stdn., Blättchen aus A., F. 121—122°, ll. in sd. A.; Pikrat, kanariengelbe Prismen, aus A. gefällt, F. 188—190°, swl. in A.; gegen sd. Eg. beständig. — *Anhydrokotarnin-o-nitro-p-toluylsäuremethylester*, $C_{21}H_{22}O_7N_2$ [$R = \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2CH_3$], aus 10 g o-Nitro-p-toluylsäuremethylester, $C_9H_9O_4N$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 51°, und 10 g Kotarnin bei 3-stdg. Kochen in 65 cem Methylalkohol, fast farblose Krystalle aus Methyläthylketon + Methylalkohol, F. 146°, swl. in Methylalkohol; Pikrat, kanariengelbe Prismen, F. 163—170°; der Ester liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *Anhydrokotarnin-o-nitro-p-toluylsäure*, deren Pikrat mkr. Prismen aus Aceton + Methylalkohol, F. 183—185°, bildet.

Anhydrokotarnin-2,6-dinitrotoluol, $C_{19}H_{18}O_7N_3$ [$R = \cdot C_6H_3(NO_2)_2$], aus 3,6 g 2,6-Dinitrotoluol u. 4,8 g Kotarnin in 30 cem Methylalkohol beim Kochen in 5 Min., hellgelbe Prismen aus A., F. 112—114°, ll. in A., Chlf., Bzl.; wird durch sd. Eg. in die Komponenten zerlegt; Pikrat, kanariengelbe Prismen, F. 153—155°. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{22}O_7N_3J$, gelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 210—212°; das hieraus mittels AgCl erhaltene Chlormethylat liefert bei kurzem Erwärmen mit NaOH *2',6'-Dinitro-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6-β-dimethylaminoäthylstilben*, $C_{20}H_{21}O_7N_3 = CH_2 \langle (O_2) \rangle C_6H(OCH_3)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2]CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, orangerote Tafeln aus Methylalkohol, F. 93—95°, oder gelbe Krystalle mit Krystallflüssigkeit, F. 75°, wl. in k. Methylalkohol, ll. in Essigester, Bzl. — *Anhydrokotarnin-2,4-dinitrotoluol*, $C_{19}H_{18}O_7N_3$, aus molekularen Mengen Kotarnin und 2,4-Dinitrotoluol bei kurzem

Kochen in Methylalkohol, gelbe Prismen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 145—146° (lebhaft Zers.), wl. in Methylalkohol, A., Bzl., ll. in Chlf., Pyridin; wird durch sd. Eg. gespalten. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{22}O_7N_3J$, orange Prismen aus Methylalkohol, F. ca. 180° (Gasentw.) bei schnellem Erhitzen, bei langsamem Erhitzen F. 244—245° unter langsamer Zers. oberhalb 200°. Das entsprechende Chlorid wird durch NaOH zersetzt zu *2',4'-Dinitro-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6-β-dimethylaminoäthylstilben*, $C_{20}H_{21}O_7N_3 = C_8H_6O_3[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2]CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, rotbraune Prismen aus Essigester, F. 155°, swl. in Methylalkohol, ll. in sd. Chlf.; Pikrat, gelbe Krystalle, F. 185—187°; Hydrojodid, $C_{20}H_{21}O_7N_3 \cdot HJ$, gelbe Krystalle oder rote Prismen, von denen letztere bei höheren Temp. stabil sind und F. 245—248° (Zers.) zeigen; *Jodmethylat*, $C_{21}H_{24}O_7N_3J$, orangegelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 244—246°, swl. in allen Fl. Aus dem *Jodmethylat*, in 1000 Tln. W. gel., erhält man beim 6-stdg. Digerieren mit Ag_2O das entsprechende, sehr beständige Hydroxyd, mkr. goldene, hexagonale Prismen, die bei 120—130° rot werden und sich bei 164—166° zers., das bei langem Kochen in wss. Lsg. in Trimethylamin u. *2',4'-Dinitro-2-methoxy-3,4-methylenedioxy-6-vinylstilben*, $C_{18}H_{14}O_7N_2 = CH_2 <(O)_2> C_6H(OCH_3)(CH : CH_2)CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, zerfällt, bräunlichgelbe, bei 90° tiefrot werdende rechtwinklige Prismen aus Aceton, F. 162—163°; die Konstitution wird durch die Synthese aus gleichen Tln. Kotarnon u. 2,4-Dinitrotoluol bei 1-stdg. Erhitzen mit etwas Piperidin bewiesen.

Anhydrokotarnin-2,4-dinitrophenylessigsäuremethylester, $C_{21}H_{21}O_9N_3 = CH_2 <(O)_2> C_6H(OCH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3) \cdot CH : C(CO_2CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (?), aus 2 g Dinitrophenylessigsäuremethylester und 2 g Kotarnin beim Kochen in Methylalkohol in 5 Min., schwarze, grün schillernde Prismen aus Methylalkohol, F. 150—151° (lebhaft Zers.), wenig beständig; gibt beim Kochen mit CH_3J eine Verb., gelbliche Krystalle aus Methylalkohol, F. 210—213° (Zers.) von hohem J-Gehalt, die aber weder mit *Hydrokotarninhydrojodid*, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 195 bis 196°, noch mit *Hydrokotarninjodmethylat*, $C_{13}H_{18}O_3NJ$, Prismen aus Methylalkohol, F. 206—207°, identisch ist. — *Anhydrokotarnin-2,4,6-trinitrotoluol*, $C_{19}H_{18}O_9N_4$ [$R = C_6H_2(NO_2)_3$], aus Trinitrotoluol beim Zusammenreiben mit einer alkoh. Lsg. von Kotarnin, gelbe Prismen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 130° (Explosion), ll. in Chlf. mit braungelber Farbe, unl. in h. A., Essigester, die aber in Berührung mit der Substanz intensiv rot gefärbt werden; wird durch Kochen in Eg. gespalten.

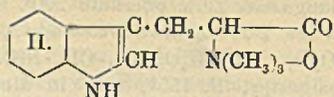
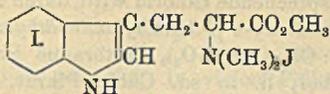
Dianhydrodikotarnin-2,4,6-trinitro-m-xylol, $C_{32}H_{33}O_{12}N_5 = C_6H(NO_2)_3(CH_2 \cdot C_{12}H_{14}O_3N)_2$, aus 10 g Trinitro-m-xylol u. 20 g Kotarnin beim Kochen mit 300 cem Methylalkohol in 10 Min., gelbliche Prismen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 153 bis 154° (lebhaft Zers.), ll. in verd. SS.; wird in sd. Eg. zers. — *Dianhydrodikotarnintrinitromesitylen*, $C_{33}H_{35}O_{12}N_5 = C_6(CH_2)(NO_2)_3(CH_2 \cdot C_{12}H_{14}O_3N)_2$, aus 1,5 g Trinitromesitylen u. 2 g Kotarnin bei lebhaftem Kochen mit 10 cem Methylalkohol bis zur völligen Auflösung, gelbliche Krystalle aus Aceton + Methylalkohol, F. 183 bis 185°, ll. in SS.; spaltet beim Kochen mit Eg. Trinitromesitylen ab.

Anhydrohydrastininnitromethan, $C_{12}H_{14}O_4N_2$, aus 1 g Hydrastinin in 5 cem Methylalkohol beim Kochen mit 1½g Nitromethan in 1 Min., farblose Nadeln aus A., F. 121—122°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä.; Pikrat, orangegelbe Nadeln aus A., F. 173—174°. — *Anhydrohydrastinin-2,4-dinitrotoluol*, $C_{18}H_{17}O_6N_3$, aus je 2 g Hydrastinin u. 2,4-Dinitrotoluol beim Kochen mit 30 cem Methylalkohol, gelbliche, mkr. Kugeln von Nadeln aus Bzl. + Methylalkohol, F. 143—144°, zers. sich dicht oberhalb F., swl. in A., ll. in Bzl.; wird in h. Eg. zers.; Pikrat, gelbliche Prismen, F. 172 bis 173°, swl. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2114—37. Nov. 1911. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Pieter van Romburgh und George Barger, *Darstellung des Betains des Tryptophans und seine Identität mit dem Alkaloid Hypaphorin.* Bei 8-stdg. Kochen XVI. 1.

von 1 g *Tryptophan* in 25 ccm Methylalkohol mit 25 g CH_3J in Ggw. von etwas Alkali, das zeitweilig zu ersetzen ist, entsteht α -Trimethylamino- β -indolpropion-säuremethylesterjodid, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$ (I.), Tafeln aus W., F. 197° , 100 g W. lösen bei 18° 0,501 g, das bei kurzem Erwärmen mit 1%ig. wss. NaOH in das mit *Hypaphorin*



(Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1250; C. 1911. I. 1548) identische Betain II. übergeht, aus dem umgekehrt I. wiedererhalten werden kann; Hypaphorinnitrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{HNO}_3$, Krystalle aus W., F. 215 – 220° ; $[\alpha]_{\text{D}} = +94,7^\circ$ (0,299 g Nitrat in 18 ccm wss. NH_3). Hypaphorin wirkt wie Tryptophan reduzierend u. gibt die ADAMKIEWICZsche Rk., unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es 1. die Rk. mit Triketohydrindenhydrat nicht gibt, da es keine Aminosäure ist, 2. nicht glatt, wenn überhaupt, durch FeCl_3 zu β -Indolaldehyd oxydiert wird, u. 3. durch Alkali sehr leicht in Indol u. Trimethylamin gespalten wird. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2068–71. Nov. 1911. Utrecht. Univ. Organchem. Lab. New Cross. GOLDSMITHS College. Chem. Lab.) FRANZ.

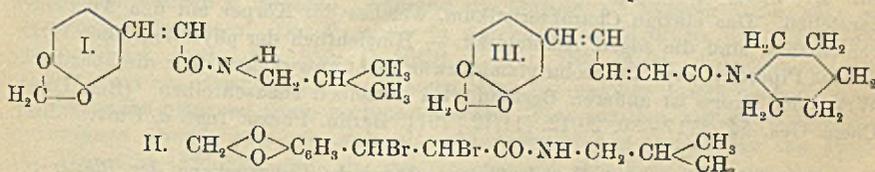
Physiologische Chemie.

A. Goris, *Über eine zweite krystallinische Verbindung von Phenolcharakter, gewonnen aus der frischen oder stabil gemachten Colanuß.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1162; C. 1907. II. 417.) In dem rohen Kolatin ist eine zweite krystallinische Verb., das *Kolatein*, enthalten, welches bei längerer Behandlung mit Ä. ungel. bleibt. Wasserhaltige, über H_2SO_4 verwitternde Nadeln aus W., wasserfreie, voluminöse Prismen aus Aceton + Chlf., F. 257 – 258° (MAQUENNEScher Block), l. in h. W., A., Aceton, unl. in Ä., Chlf., PAe. Die Verb. wird durch Bleiacetat gefällt, durch FeCl_3 grün, auf Zusatz von NH_3 rotviolett gefärbt, macht aus Dicarbonaten keine CO_2 frei. Färbt sich mit Vanillinsalzsäure intensiv rot, ebenso mit dem Sulfovanillinreagens von RONCERAY. Geschmack bitter. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 138–40.) DÜSTERBEHN.

Edmund O. von Lippmann, *Über ein Vorkommen von Chitin.* In einer Zuckerfabrik hatte sich aus einer mehrere Monate aufbewahrten Probe verd. Ablaufsirups eine weiße, steife, zähe, verfilzte Haut ausgeschieden, die durch Auskochen und Auskneten mit W. gereinigt werden konnte. Die im getrockneten Zustande ein lichtgraues, amorphes Pulver bildende Substanz zersetzte sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines zugleich nach S. und nach Caramel riechenden Dunstes; unl. in A., Ä., Zuckerlsg., Alkali, Essigsäure und verd. SS. Beim Kochen mit konz. HCl ging der Körper un schwer in Lsg., wobei sich alsbald ein krystallisierter Stoff abschied, der als *Glykosaminchlorhydrat*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}\cdot\text{HCl}$, identifiziert wurde; glänzende Krystalle; ll. in W.; kaum l. in A., unl. in Ä.; zeigte in 5%ig., frisch dargestellter wss. Lsg. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +99,6^\circ$, welche Drehung beim Stehen allmählich auf den konstanten Wert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +72,8^\circ$ zurückging. Die ursprüngliche M. war hiernach offenbar *Chitin*, welches, mit HCl gekocht oder längere Zeit bei 45° digeriert, nach: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{19}\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} + 4\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ in Essigsäure und salzsaures Glykosamin zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3716 bis 3717. 29/12. [9/12.] 1911.) JOST.

H. Thoms und F. Thümen, *Über das Fagaramid, einen neuen stickstoffhaltigen Stoff aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam.* (Vgl. S. 38.) Die bei 119—120° schm. Verb. $C_{14}H_{17}O_3N_2$ läßt sich aus der Droge durch Extraktion mit Bzl. in verhältnismäßig guter Ausbeute gewinnen (30 g aus 40 kg Droge); sie scheidet sich aus dem eingedampften Auszug auf Zusatz von PAe. nach 2-stdg. Stehen ab; sie krystallisiert aus A. Durch Einw. von Brom in k. Chlf. entsteht ein Dibromadditionsprod., welches aus Bzl. umkrystallisiert werden kann (A. zers.). Das Prod. $C_{14}H_{17}O_3N$ wird weder durch starke HCl, noch H_2SO_4 , noch 50%ig. KOH wesentlich verändert; beim Erhitzen mit HCl im Rohr erfolgt fast vollständige Verkohlung, sobald die Temp. über 130° steigt, während unterhalb dieser Temp. keine nennenswerte Einw. stattfindet. Vollkommene Aufspaltung gelingt nur durch lange andauerndes Kochen mit 50%ig. alkoh. KOH; dabei zerfällt der Stoff in ein leicht flüchtiges, basisches Spaltprod. und eine S. Einen gewissen Aufschluß über die Anordnung der Atomgruppen im Molekül gibt die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton, bei welcher Piperonal, $C_8H_6O_3$ (F. 37°), und Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$, entstehen. Letztere bildet Krystalle aus A. vom F. 230° (3° höher als in der Literatur angegeben).

Nach 6-stdg. Kochen der Verb. $C_{14}H_{17}O_3N$ mit 50%ig. KOH läßt sich mit Wasserdampf ein basischer Stoff übertreiben. Wird nach beendigter Dest. die zurückbleibende alkal.-wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 angesäuert, so fällt *Methylen-dioxyphenylacrylsäure* (*Piperonylacrylsäure*), $C_{10}H_8O_4$, aus; Krystalle aus A., Nadelchen aus Xylol oder 20%ig. Essigsäure; F. 242°. In der Literatur ist der F. der Piperonylacrylsäure meist zu niedrig angegeben (238 und 232—234°); außerdem ist die S. nicht in Ä. ll., sondern zwl. — Durch diese Spaltung war Klarheit geschaffen bezüglich des Sitzes der Doppelbindung im Mol. des Stoffes. Das in HCl aufgefangene basische Spaltprod. erwies sich als Gemisch von NH_4Cl u. *Isobutylaminhydrochlorid*, $C_4H_{12}NCl$; rein weiße, stark glänzende Schüppchen (aus A.); F. 177—178° (nicht, wie in der Literatur angegeben, 160°); sehr hygroskopisch. — Platinchloriddoppelsalz, $(C_4H_{12}N)_2PtCl_6$; goldgelbe Krystalle (aus A.); beginnt bei 224—225° sich zu zers., schm. bei ca. 230—232° und zers. sich unter starkem Aufblähen vollkommen. — Bei der Spaltung von 2 g der Verb. $C_{14}H_{17}O_3N$ mit alkoh. KOH erhielt man 0,8 g Piperonylacrylsäure, 0,057 g Ammoniumchlorid und 0,28 g Isobutylaminhydrochlorid. — Auch bei der Oxydation des Stoffes $C_{14}H_{17}O_3N$ mit $KMnO_4$ entsteht Isobutylamin als Spaltprod. Es läßt sich aus dem wss. Auszug des Manganschlammes isolieren, wenn man nach Ausfällung der Piperonylsäure durch H_2SO_4 das Filtrat alkal. macht und der Wasserdampfdest. unterwirft.



Auf Grund der erhaltenen Spaltprodd. kann man schließen, daß in dem Stoff $C_{14}H_{17}O_3N$ das *Isobutylamid der Piperonylacrylsäure* (I.) vorliegt. Diese Annahme konnte durch die Synthese bestätigt werden. Übergießt man nämlich Piperonylacrylsäure und Phosphorpentachlorid mit absol. Ä., erwärmt, filtriert und gibt Isobutylamin hinzu, so erhält man neben Isobutylaminhydrochlorid das gleiche Piperonylacrylsäureisobutylamid; rein weiße, seidenglänzende Nadeln; F. 119—120°; unl. in w. W. — *Dibromid* (II.), kleine Nadeln aus Bzl.; beginnt bei ca. 152° sich zu zers.; F. 154—155°. Nach seiner Herkunft nennen Vff. das Piperonylacrylsäureisobutylamid *Fagaramid*. — Die Erscheinung, daß das Dibromid beim Behandeln

mit h. A. Brom abspaltet, steht mit Beobachtungen von HOERING im Einklang; danach reagiert das α -Bromatom des Piperonylacrylsäuretribromids, sowie dessen Ester leicht mit A. unter Ersatz des Br durch den Rest OC_2H_5 .

Bei obiger Synthese des Piperonylacrylsäureisobutylamids ist es von Nachteil, daß auf 1 Mol. S. 6 Mol. Amin verwendet werden müssen, da das nebenher gebildete Phosphoroxychlorid und die HCl sich nicht ohne Schaden für das gebildete Säurechlorid entfernen lassen. Unter Anwendung von nur 2 Mol. Amin und in kürzerer Zeit erhält man das Isobutylamid in guter Ausbeute nach dem Thionylverf. von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 22. 109). Man erwärmt Piperonylacrylsäure mit Thionylchlorid, saugt möglichst ohne Erwärmen das letztere ab und behandelt in absol. Ä. mit Isobutylamin. In analoger Weise lassen sich die Synthesen der drei isomeren Piperonylacrylsäurebutylamide bewerkstelligen.

Stets scheid sich beim Zugeben des betreffendenamins zum Säurechlorid zunächst das Hydrochlorid der Base aus, während das Amid in Lsg. blieb. Eine Ausnahme machte nur das sekundäre Amid, welches sich zum Teil gleichzeitig mit dem Hydrochlorid der Base abschied. — *n. Butylamid der Piperonylacrylsäure*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, wird durch Bzn., resp. durch eine Mischung von Bzl. und Pae. gereinigt; sehr feine Krystalle; F. 85—86°; Ausbeute 60% der Theorie. — *Bromadditionsprod.*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$, analog der Bromverb. des Isobutylamids gewonnen; kleine, weiße Nadelchen aus Bzl.; F. 134—135° unter vorheriger Zers. Die sämtlichen isomeren Bromkörper zeigen auffallende F.-Verschiebung, je nachdem rasch oder langsam erwärmt wird. Durchweg tritt etwa 2° vor dem F. Zers. ein, bei langsamem Erwärmen einige Grade früher. Übereinstimmende Daten erhielt man, wenn die Capillare in die vorgewärmte Heizflüssigkeit gesenkt u. dann rasch erhitzt wurde. — *Sekundäres Butylamid der Piperonylacrylsäure*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; weiße Nadeln aus A.; F. 161—162°; swl. in Bzn. und Ä.; weniger l. in Bzl. als die Isomeren. — *Bromadditionsprod.*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$; Krystalle; beginnt bei 163° sich zu zers. — *Tertiäributylamid der Piperonylacrylsäure*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$; hellgelbliche, stark lichtbrechende Prismen aus A. (zerrieben rein weiß); F. 138—139°; swl. in Bzn. — *Bromadditionsprod.*, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$; feine, weiße Nadelchen aus Bzl.; F. 182—183°. — Mit dem Piperonylacrylsäureisobutylamid ist ein Vertreter der in der Natur bisher kaum vorgefundenen Gruppe der substituierten Säureamide ermittelt worden, deren bekanntester Vertreter das Piperin (III.) ist. Die neue Verb. zeigt keinerlei basischen Charakter; Salze lassen sich nicht darstellen. Das einzige Charakteristikum, welches der Körper mit den Alkaloiden gemein hat, sind die sogen. Alkaloidrkk. — Hinsichtlich der physiologischen Wrkg. ist das Piperonylacrylsäureisobutylamid zwar nicht unwirksam, aber die spezifische Wrkg. der Droge ist anderen Bestandteilen derselben zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3717—30. 29/12. [11/12.] 1911. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

Thomas Callan und Frank Tutin, *Chemische Untersuchung der Blätter von Annona muricata*. Botanische Beschreibung der Pflanze, Angaben über Standort, Verwandtschaft etc. Die getrockneten Blätter lieferten bei der Extraktion mit Bzn. (35—50°) 3,56%, mit Ä. 3,24%, mit Chlf. 0,4%, mit Essigäther 2,0% und mit A. 7,0%, total 16,8% Extrakt. Aus den verschiedenen Extrakten konnten nach angegebenem Verf. isoliert werden: Spuren eines streng aromatisch riechenden äth. Oles, ein amorpher Körper, der alle Alkaloidrkk. gab, Dextrose, Myricilalkohol, Phytosterin (F. 133°), Oleinsäure, Linol- und Stearinsäure und ein neuer Alkohol Anonol, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{OH})_2$. Kleine, farblose Blättchen, F. 294—298°. Isomer mit Grindelol aus Grindelia. *Diucetylanonol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$. Lange, farb-

lose Nadeln, F. 166°. *Dibenzoylanonol*, $C_{23}H_{30}O_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Aus verd. A. farblose Nadelchen, F. 197—198°. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 743—45. 2/12. 1911. London. WELLCOME Chem. Res. Lab.) GRIMME.

Francisco P. Lavalle, *Castilladistel*. Vf. gibt eine genaue botanische Beschreibung der Castilladistel, *Cynara cardunculus*, nebst Angaben über ihre Lebensbedingungen. Die Samen, welche von den Vögeln sehr geschätzt werden, enthalten 15—18% eines goldgelben, nicht trocknenden Öles von angenehmem Geruch und an gutes Olivenöl erinnerndem Geschmack. Seine Analyse ergab folgende Konstanten: D.¹⁵ 0,923, Säuregrad (LEFÈVRE) 24°, SZ. 3,8, Hehnerzahl 83,125, VZ. 187,72, Maumenézahl 58,50, F. der freien Fettsäuren +11—17°, Ablenkung im Oleorefraktometer +25, Brechungsindex nach FERRI 1,4732 (25°), nach WOLNY-ZEISS 1,4733 (25°), Jodzahl 97,79. — Die Blüten enthalten in den Staubgefäßen ein milchkoagulierendes *Ferment*, welches durch Extraktion mit 5%ig. A., Fällen mit starkem A. gewonnen werden kann und durch öfteres Fällen aus wss. Lsg. mit A. gereinigt wird. Graugelbe, bröckelige, amorphe M., nach den Blüten duftend, die sich an der Luft schwärzt und in W. mit brauner Farbe l. ist. Die Elementaranalyse ergab als kleinste mögliche Formel $C_{75}H_{100}N_6S$. Erhitzen auf 72° zerstört das Koagulationsvermögen, das Optimum liegt bei 41°. — *Fett aus den Blüten*. Durch Extraktion mit Ä. erhält man aus den Blüten ein festes, angenehm riechendes Fett. F. 44°, E. 39°, F. der freien Fettsäuren 48°, E. 42°. — Die frische, blühende Pflanze liefert bei der Analyse 2,0—2,5% Asche mit folgender Zus.: K_2O 37,82%, CaO 16,48%, MgO 7,56%, Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2O Spuren, SiO_2 2,20%, SO_2 4,10%, P_2O_5 13,56%, Cl 15,04%, CO_2 1,96%. (Annales de la Sociedad Argentina 71. 225—47. [15/12. 1911.] Buenos Aires. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Georg Grasser, *Chemische Untersuchung über die Stoffe der Birke*. Während die Hauptbestandteile der Birkenrinde das *Betulin* u. *Gerbstoffe* sind, enthalten die jungen Birkenblätter neben Harz noch Gerb-, Farb- u. Chlorophyllstoffe. Die Unters. des Vf. betreffen diese Inhaltsstoffe der Blätter. Es wurden junge Blätter der *Betula alba* vollständig an der Luft getrocknet (Gewichtsverlust etwa 60%) u. mit A. (2000 g gepulverte Blätter mit 3 l A.) im SOXHLETSchen App. auf dem Wasserbade extrahiert. Der nach Verdunsten des A. erhaltene trockene Rohextrakt wog 240 g. Es gelang mittels eines komplizierten, auf den Löslichkeitsverhältnissen in verschiedenen Lösungsmitteln beruhenden Verf. den Rohextrakt in 9, bezgl. 7 voneinander mehr oder weniger verschiedene Prodd. zu zerlegen, von denen nur 2 einen F. besaßen, während die übrigen bei höherer Temp. ohne zu schmelzen verbrannten. Der F. mußte in Anlehnung an KUHARA u. CHIKASHIGÉ (Amer. Chem. Journ. 23. 230; C. 1900. I. 241. 889) durch Aufschmelzen der Substanz auf ein Glasplättchen und Beobachten, bei welcher Temp. beim Erhitzen die Oberfläche glänzend wird, bestimmt werden. Vier von den aus dem Rohextrakt gewonnenen Prodd. erwiesen sich als Abkömmlinge von Gerbstoffen der Pyrocatechingruppe (Phlobaphene), die anderen entzogen sich ihrer geringen Menge u. ihres indifferenten chemischen Verhaltens wegen einer näheren Unters., mit Ausnahme eines in größerer Menge erhaltlichen, in NaOH langsam l., in W. unl. Körpers F_2 , der eine dunkelgrüne, wachsartige M. vorstellt und eingehend untersucht wurde.

Untersuchung des Stoffes F_2 . 50 g des Stoffes wurden in 3 l verd. wss. NH_3 gel., die Lsg. mit HCl neutralisiert, mit Tierkohle in der Hitze gereinigt, k. filtriert und die Lsg. durch Ansäuern mit HCl gefällt. Der in großen, grasgrünen Flocken ausfallende harzartige Körper wurde mehrmals in gleicher Weise gereinigt und schließlich bei 105° getrocknet. Dunkelbraune, klebrige M. von muscheligenem

Bruche, geruch- u. geschmacklos. F. nach oben angegebenem Verf. 62°; in W. unl., in NaOH k. wl., h. zl., in A. k. wl., h. l., in Ä., Äthylacetat, Eg., Bzl., Toluol, Chlf., CS₂ sl., in Aceton, Xylol ll., in PAe. wl., in Amylalkohol u. in Pyridin k. wl., h. sl. Die Elementaranalyse in Verbindung mit der Best. des Mol.-Gew. führte zu der Formel $C_{40}H_{70}O_5 = HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COOH$. — Substitutionsprodukte. *Kalisalze*, Lösen der S. in A. u. Neutralisieren mit alkoh. KOH; *saures* $C_{39}H_{68}O_2 \cdot (COOK) \cdot OH$. Löslichkeit: W. zl., A., Ä. wl., Äthylacetat, Bzl., Eg., PAe., Toluol l., Chlf., Aceton, CS₂ ll.; *neutrales* $C_{39}H_{68}O_2 \cdot (COOK) \cdot OK$. Löslichkeit: W. zl., A., Chlf. l., Ä., Äthylacetat, Bzl., Toluol, CS₂ wl., Eg., Aceton sl., PAe. unl. — *Metallsalze*. In W. und verd. HNO₃ unl., durch Fällen des Kalisalzes mit den entsprechenden Metallsalzlsgg., Waschen der Ndd. mit verd. HNO₃ u. W., Trocknen bei 105°, wobei sie zu dunkelbraunen MM. schmelzen. Das *Cu-*, *Fe-* und *Zn-Salz* entsprechen der Formel: $HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COO \cdot Me \cdot OOC \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot OH$, das *Hg-Salz*: $HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COO \cdot Hg - Hg \cdot OOC \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot OH$, das *Pb-Salz*: $HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COO \cdot Pb \cdot OH$. — *Äthylester*, $HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$. Aus dem sauren Kaliumsalz durch Lösen in absol. A., Zusatz von einigen Tropfen konz. H₂SO₄ und halbstündiges Kochen; unl. in A., l. in Ä., schwarzbraune, spröde M. — *Säurechlorid*, $HO \cdot C_{39}H_{68}O_2 \cdot COCl$, durch Verreiben der Harzsäure mit PCl₅ u. Erhitzen zum Schmelzen; fast schwarzes, sprödes Harz. — *Säureamid*, durch Verreiben des Säurechlorids mit konz. NH₃ und schwaches Erhitzen; schwarzbraune, spröde M. — Abbau des Moleküls der Säure. Die trockene Dest. ergab neben einem hellgelben, wachsartig erstarrenden Öle, jedenfalls ein kompliziertes Gemenge verschiedener Stoffe, wie dieses nach Juchten riechende Körper die Kalischmelze lieferte auch keine greifbaren Abbauprodukt.; durch Oxydation mit KMnO₄ oder HNO₃ konnte wenig einer stark nach Buttersäure riechenden, sauer reagierenden Substanz erhalten werden, die nach Zus. des Ag-Salzes und B. eines nach Ananasäther riechenden Prod. beim Verestern mit A. sehr wahrscheinlich auch *Buttersäure* ist.

Das Ergebnis der Unters. ist, daß die Hauptbestandteile junger Birkenblätter vor allem ein Harz, ferner Gerbstoffe der Pyrocatechingruppe und indifferentere Farbstoffe sind. Die Abwesenheit von *Betulin* u. *Glucosiden* in den Blättern läßt diese als Stoffwechselprodukt. vorgenannten Stoffe erscheinen, woraus sich ihr V. besonders in der Rinde erklärt. Der Harzstoff besitzt bereits den individuellen Charakter der Birke, wie die B. juchtenartig riechender Stoffe bei der trockenen Dest. des Harzes beweist; diese Stoffe können auch aus dem Stammholze der Birke auf gleiche Art gewonnen werden. Das bei der Gerbung mit Birkenrinde gewonnene Leder (Juchtenleder) besitzt den gleichen eigentümlichen Geruch. (Collegium 1911. 393—402. 4/11. 405—12. 11/11. 413—20. 18/11. 421—25. 25/11. [2. u. 19/10.] 1911. Graz.)

RÜHLE.

Hugo Kühn, *Über Reizwirkungen*. Eine umfassende Zusammenstellung der neueren Literatur über die Einw. von sehr verd. Salzlsgg. auf das Wachstum von Pilzsporen. (Pharm. Zentralhalle 52. 1316—17. 7/12. 1911.)

GRIMME.

C. Ravenna und V. Babinì, *Beitrag zum Studium über die Bildung der Alkaloide im Tabak*. (Vgl. CIAMICIAN u. RAVENNA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 614; C. 1911. II. 293.) Die Verss. wurden mit jungen Tabakpflänzchen, ähnlich wie früher von RAVENNA u. PELI (Gazz. chim. ital. 37. II. 586; C. 1908. I. 654), sowie von RAVENNA u. ZAMORANI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 283; C. 1910. I. 113) mit *Sorghum vulgare*, in 5 Versuchsreihen derart durchgeführt, daß die Pflänzchen mit den Wurzeln getaucht wurden: a) in eine Nährlsg., enthaltend im l 1 g Ca(NO₃)₂, 0,25 g KCl, 0,25 g MgSO₄, 0,25 g KH₂PO₄ u. Spuren FeCl₃, b) in dieselbe nitratfreie Lsg. [statt Ca(NO₃)₂ etwas CaCO₃], c) in die ange-

gebene Nitratslg., aber im Dunkeln, d) wie c), aber nach Zusatz von 2% Glucose im Licht, bzw. e) im Dunkeln. Wenn auch die Verss. noch keine unzweideutigen Ergebnisse gezeigt haben, so ergab sich doch der größte Gehalt an Nicotin in den Pflänzchen unter Bedingungen, wie sie unter c) angegeben sind. Die absolute Menge an Nicotin hatte in allen Fällen zugenommen, am geringsten allerdings in der mit Glucose versetzten Nitratslg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 393—98. 15/10. 1911. Bologna. Agrikulturehem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

Italo Giglioli, *Über die wahrscheinliche Funktion der ätherischen Öle und anderer flüchtiger Produkte der Pflanzen als Ursache der Bewegung der Säfte in den lebenden Geweben.* Auf diese Bedeutung der äth. Öle für die Pflanzen ist schon mehrfach hingewiesen worden, ohne daß darauf in der Literatur genügend Rücksicht genommen wäre. Die Wrkg. der äth. Öle auf die Pflanzen ist nach Vf. einmal eine direkte, indem das W. in seiner Oberflächentension beeinflußt wird, und ferner eine indirekte, indem durch diese Bewegung des W., bzw. der Enzyme oder durch Enzyme veränderliche Verbb. enthaltenden Säfte Zymwrkk. hervorgerufen werden, wobei besondere Substanzen zers. werden, die eine Erhöhung im osmotischen Druck verursachen und einen erneuten Zufluß von W. bedingen. So steht auch, wie Vf. bereits früher zeigen konnte, die Anhäufung von W. in den Pflanzengeweben vielfach mit Enzymwrkgg. in Zusammenhang. Vf. weist auch darauf hin, daß nicht nur Chlf., Bzl., Toluol u. viele andere Verbb., sondern auch viele äth. Öle und ähnliche Körper in den Geweben die Saftigkeit erhöhen, indem sie das W. aus den Zellen austreten lassen und den Pflanzensaft durch Membrane filtrieren, die sonst für den Saft undurchdringlich sind. Unter dem Einfluß der äth. Öle werden außer W. noch andere Substanzen, die leicht der Hydrolyse unterworfen sind, zugleich mit Enzymen, die fähig sind, komplexere Verbb. in einfache zu zerlegen, abgespalten, wodurch auch wieder neuere Anreicherungen und Bewegungen des W. bedingt werden. Z. B. wird zusammengedrückte, trockene *Bierhefe*, wie sie sich im Handel findet, wenn der Wrkg. von Chlf., Eukalyptusöl, Campheröl oder Campher ausgesetzt, in wenigen Stunden weich und saftig, und nach einigen Tagen kann man den Saft durch Papier oder poröses Porzellan filtrieren. Der klare, filtrierte Saft enthält die *Zymase* u. vermag in einer Saccharose- oder Glucoselsg. die alkoh. Gärung hervorzurufen. Man gewinnt so leichter Zymase, als nach anderen bekannten Verff. Dieselbe Methode kann z. B. beim Studium der *Giftigkeit von Pilzen* u. dgl. angewandt werden, indem man z. B. *Boletus* wenige Stunden der Einw. von Chlf. aussetzt, oder bei *Aprikosensamen* (B. von Blausäure). Vf. untersuchte 128 äth. Öle u. andere flüchtige Körper in ihrer Wrkg. auf frische, grüne *Kirschlorbeerblätter*; fast alle bewirkten Entw. von Blausäure. Wahrscheinlich vermögen alle in den Pflanzen erzeugten aromatischen Substanzen in den Kirschlorbeerblättern eine derartige Bewegung der Säfte hervorzurufen, daß irgendeine Enzymwrkg. entsteht, die Blausäure liefert. Jedenfalls liegt die Bedeutung der äth. Öle im Terpentinöl in Koniferen usw. darin, daß diese Substanzen die Bewegung des W. durch Zellen und Membranen befördern, Enzyme und l. Substanzen transportieren, Enzymwrkgg. bedingen, durch die die Bewegung der Säfte begünstigt und gehoben wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 349 bis 361. 15/10. 1911.)
ROTH-Cöthen.

H. Liefmann und Andrew, *Über das Hämölysin des Aalserums.* Die hämolytische Wrkg. des Aalserums ist an zwei Substanzen gebunden, die sich durch Globulin- und Eiweißfällungsmethoden voneinander trennen lassen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1911. 707—10. 1912. [24/8.] 1911. Berlin. Bakteriolog. Abt. des RUDOLF VIRCHOW Krankenhauses.)
PROSKAUER

Grimmer, *Über den derzeitigen Stand der Identitätsfrage von Pepsin und Chymosin*. Vf. bespricht zusammenfassend die hierüber erschienenen Arbeiten u. die daraus zu ziehenden Schlüsse. Die Arbeit von RAKOCZY (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 421; C. 1910. II. 1620) scheint die Entscheidung der Frage, ob Pepsin oder Lab identisch seien oder nicht, in letzterem Sinne zu ermöglichen. (Milchwirtsch. Zentrablatt 7. 481—504. Nov. 1911. Greifswald.) RÜHLE.

A. J. Carlson und L. M. Martin, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe*. Teil XVII. *Die vermeintliche Gegenwart des Secrets der Hypophyse in der Cerebrospinalflüssigkeit*. (Forts. von CARLSON, WOELFEL, POWELL, Amer. Journ. Physiol. 28. 176; C. 1911. II. 1158.) Cerebrospinalfl. von Hunden wurde andren Hunden intravenös injiziert, nachdem man den letzteren eine der zu injizierenden Flüssigkeitsmenge gleiche Menge Blutes entnommen hatte; Kontrollhunden injizierte man — ebenfalls nach entsprechender Blutentnahme — die gleiche Menge normalen defibrinierten Blutes oder RINGERScher Lsg. Man beobachtete den Einfluß der verschiedenartigen Injektionen auf den Blutdruck. Entgegen den Angaben anderer Autoren (vgl. CUSHING und GOETSCH, Amer. Journ. Physiol. 27. 60; C. 1911. I. 241), zeigte sich, daß der Blutdruck durch Injektion von Cerebrospinalfl. in keiner Weise beeinflußt wird. Auch auf die Toleranz gegen Zucker hatte die Injektion von Cerebrospinalfl. keine Einw. Ebenso wenig trat Glucosurie auf, wenn man Hunden intravenös Hypophysenextrakt von anderen Hunden injizierte, gleichgültig, ob der Extrakt aus vollständigen Hypophysen, oder lediglich aus den vorderen oder hinteren Lappen bereitet war, oder wenn man einem normalen Hunde noch 1—3 Hypophysen von fremden Hunden in die Schilddrüse implantierte. (Amer. Journ. Physiol. 29. 64—75. 1/11. 1911. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

F. Alex Mc Dermott, *Die Stabilität der leuchtenden Materie der Lampyriden (Feuerfliegen) und die wahrscheinliche chemische Natur*. Vf. hat die gemeinsam mit KASTLE (Amer. Journ. Physiol. 27. 122; C. 1911. I. 196) angestellten Verss. über die Lichtwirkung der leuchtenden Organe der Feuerfliege (*Photinus pyralis*) fortgesetzt. Frische, leuchtende Gewebe im Vakuum getrocknet, sind lange Zeit haltbar, das resultierende Pulver leuchtet beim Befeuchten mit W., noch stärker beim Befeuchten mit H_2O_2 ; das Licht erhält bei Verwendung mit H_2O_2 einen rötlichen Ton. Wird ein lebendes Insekt (*Photuris pennsylvanica*) in fl. Luft getaucht, so verschwindet die Leuchtkraft allmählich, um beim Erwärmen wieder hervorzutreten, trotzdem das Tier getötet ist. Fl. SO_2 und NH_3 zerstören die Leuchtkraft der Organe. Ein in Glycerin für 6 Monate aufgehobenes Stück Gewebe hat seine Leuchtkraft teilweise beibehalten. Durch Erhitzen auf 100° verlieren die leuchtenden Organe ihre Wrkg. nicht, dieselben leuchten beim Befeuchten wieder auf. Zum Schluß sind die verschiedenen Ansichten der auf diesem Gebiete arbeitenden Autoren zusammengestellt. Die leuchtende Verb., die in den Lampyriden vorkommt, ist ziemlich stabil gegen atmosphärischen Sauerstoff, in manchen Beziehungen sind Ähnlichkeiten zu bekannten biologischen Prodd. vorhanden. Vom embryologischen und chemischen Standpunkt erscheint es wahrscheinlich, daß die Leuchtkraft durch eine eiweißhaltige Lipase, ein Phosphatid, erzeugt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1791—97. November. [16/8.] 1911. Washington D. C.) STEINHORST.

V. Diamare, *Die Biologie des Eies, als eine chemisch-anatomische Koordination*. Vf. betont die Übereinstimmung seiner mit SALKOWSKIs Befunden bezüglich der Eiglucose. (Vgl. Biochem. Ztschr. 23. 335; C. 1911. II. 293.) (Anatom. Anzeiger 40. 205—7. 18/8. [27/7.] 1911. Siena. Sep. v. Vf.) RONA.

Alexander Lipschütz, *Zur Physiologie des Phosphorhungers im Wachstum*. Die Verss. zeigen, daß die phosphorarm ernährten Hunde eine der aufgenommenen Nahrungsmenge genau so entsprechende Gewichtszunahme aufweisen wie die phosphorreich ernährten Tiere. (Vgl. auch LIPSCHÜTZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 210; C. 1910. I. 939.) Das Gesetz des Minimums gilt somit nicht ohne weiteres für den Phosphor. Die lebenswichtigen Elemente des wachsenden Organismus reißen wohl dabei allen verfügbaren Phosphor, entweder den in geringen Mengen mit der Nahrung zugeführten, oder den in minder lebenswichtigen Organen des Körpers deponierten, an sich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 91 bis 98. 25/11. 1911. Bonn.)

RONA.

Alexander Lipschütz, *Die biologische Bedeutung des Caseinphosphors für den wachsenden Organismus*. Die Unterss. des Vf. machen die Gleichwertigkeit des Caseinphosphors und des Phosphatphosphors für den wachsenden Organismus wahrscheinlich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 99—108. 25/11. 1911. Bonn.)

RONA.

G. Mansfeld und Friedrich Müller, *Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse*. 1. Mitteilung. Die Ursache der gesteigerten Stickstoffausscheidung infolge Sauerstoffmangels. Vf. erblicken auf Grund ihrer Verss. im O₂-Mangel einen physiologischen Reiz der Schilddrüse und nehmen weiterhin an, daß die Eiweißzersetzung bei O₂-Mangel mäßigen Grades in einer Hyperfunktion der Schilddrüse ihre Ursache findet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 157—74. 25/11. 1911. Budapest. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Don R. Joseph und S. J. Meltzer, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Natrium und Calcium auf die direkte und indirekte Erregbarkeit des Froschmuskels*. Intravaskuläre Durchströmung des Gastrocnemius mit $\frac{1}{10}$ -molar NaCl-Lsg. hob in kurzer Zeit (zuweilen innerhalb von 10 Min.) die Erregbarkeit der motorischen Nervenendigungen auf; durch niedrige Temp. wurde diese Wrkg. beschleunigt. Die direkte Erregbarkeit des Muskels wurde auf diese Weise nur wenig beeinträchtigt. Nachfolgende Durchströmung des Muskels mit $\frac{1}{10}$ -molar CaCl₂-Lsg. stellte beide Arten der Erregbarkeit rasch wieder her. Primäre Durchströmung mit $\frac{1}{10}$ -molar CaCl₂-Lsg. hob die indirekte Erregbarkeit noch rascher auf, als es NaCl tat; auf diese Wrkg. übte niedrige Temp. keinen Einfluß aus. Doch wurde bei niedriger Temp. auch die direkte Erregbarkeit des Muskels durch CaCl₂ stark herabgesetzt. Durch Durchströmung mit $\frac{1}{10}$ -molar NaCl-Lsg. oder durch Baden in dieser Fl. ließ sich die verlorene Erregbarkeit rasch wieder herstellen. (Amer. Journ. Physiol. 29. 1—31. 1/11. 1911. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

HENLE.

M. Nierenstein, *Zum Chemismus der Atoxyl(p-Aminophenylarsinsäure)wirkung*. Vf. weist darauf hin, daß die von BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3092; C. 1911. II. 1920), bezw. EHRLICH vertretene Ansicht, daß mit dem Eintritt der Aminogruppe in das Mol. der Phenylarsinsäure der parasitocide Charakter gewissermaßen entwickelt wird, ähnlich wie die Chromogene durch Eintritt der auxochromen Gruppen zu Farbstoffen werden, schon früher von ihm vertreten wurde (vgl. BREINL und NIERENSTEIN, Ann. trop. med. and parasit. 3. 395; C. 1910. I. 1162 und früher). — Die Ansicht des Vfs., daß der Mechanismus der Atoxylwrkg. auf Oxydationsvorgängen beruht (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. 2. 453; C. 1909. II. 49), und daß das durch oxydative Eingriffe in Freiheit gesetzte As in statu nascendi auf die Parasiten den zerstörenden Einfluß ausübt, wird gestützt durch die Beobachtung von NAUSS und YORKE (Ann. trop. med. and parasit. 5. 199; vgl. auch BAGSHAW, Bull. Sleeping Sickness Bureau 3. 412),

daß die Trypanosomen Hämoglobin u. Methylenblau lebhaft reduzieren. — Nimmt man mit EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 27; C. 1909. I. 676) an, daß Atoxyl durch Reduktion aktiviert wird, so müßte man erwarten, daß Atoxyl die Parasiten wirken würde, was aber nach EHRLICH nicht der Fall ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3563. 9/12. [20/11.] 1911. Bristol. Biochem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Julius Stoklasa, Emanuel Senft, Franz Straňák und W. Zdobnický, Über den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Vegetation. Die jungen Blätter der etiolierten Keimlinge von Erbsen, Mais, Hafer, hatten unter der Einw. der ultravioletten Strahlen schon nach 2 Stdn. eine deutliche sattgrüne Färbung angenommen, wogegen die dem intensiven Sonnenlicht ausgesetzten noch immer etioliert, also gelb waren. Erst nach 6 Stdn. waren die jungen Blätter der Keimlinge, die dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt waren, genau so sattgrün gefärbt, wie die mit ultravioletten Strahlen belichteten. Durch das lange Etiolieren in der Dunkelkammer wurde die Lebensenergie des Protoplasmas so stark beeinträchtigt, daß die ultravioletten Strahlen nicht imstande waren, die B. des Chlorophylls sofort zu bewirken. Vf. beschreiben ferner die Wrkgg. des direkten Sonnenlichtes und der ultravioletten Strahlen auf die etiolierten Blätter der Zuckerrübe und auf die Keimlinge von Erbsen, Mais, Gerste und der Zuckerrübe.

Nach 2-stdg. Einw. der ultravioletten Strahlen auf die jungen, grünen Blätter verschiedener Pflanzen erlitt das *Chlorophyll* in den Zellen gar keine Veränderung, nach 4-stdg. Einw. waren nur diejenigen Blätter zusammengeschrumpft, auf welche die ultravioletten Strahlen direkt eingewirkt hatten. Die exponierten Teile färbten sich nach dem Aufbewahren bei diffusum Tageslicht in 1—5 Tagen etwas anders, während die im Schatten gehaltenen Blätter schön grün blieben. In den Epidermiszellen auf der Oberseite der Blätter färbte sich das Protoplasma braun, manchmal braunschwarz; diese Veränderungen werden durch den Tod des Protoplasmas hervorgerufen. Die durch den Einfluß der ultravioletten Strahlen hervorgerufene Bräunung der Blätter läßt sich dadurch erklären, daß das Protoplasma in den Epidermiszellen abgetötet wird, die Chromogene sich an der Luft oxydieren und eine braune, event. bläulichschwarze Farbe annehmen.

Das *Protoplasma der Zellen der Blüten* ist weniger widerstandsfähig gegen den Einfluß der ultravioletten Strahlen, als dasjenige der Zellen der grünen Blätter. Die meisten Blüten welken schon nach 2-stdg. Bestrahlung, und einige von ihnen sterben ab; nach 4-stdg. Expositionsdauer aber werden sie alle abgetötet.

Die *alkoh. Lsg. von Rohchlorophyll* wird durch ultraviolette Bestrahlung nach 5—60 Min. nicht zers.; das Absorptionsspektrum war vor und nach der Exposition stets das gleiche. Bei der Chlorophyllsynthese sind die stärker brechbaren Strahlen, welche eine Wellenlänge von $\lambda = 575-300 \mu\mu$ aufweisen, am wirksamsten. Sehr empfindlich gegen den Einfluß ultravioletter Strahlen ist das *Mykoplasma der Bakterien*. Azotobakterkulturen werden durch das direkte Belichten mit ultravioletten Strahlen in einer Entfernung von 10 cm nach 8—10 Sekunden völlig abgetötet. Bei diesem Abtötungsprozeß kommt die Wrkg. aller ultravioletten Strahlen, also auch die der kürzeren als $\lambda = 240 \mu\mu$ zur vollen Geltung. Diejenigen Strahlen, die durch die Glimmerplatte dringen, sind sogar nach 300 Sek. nicht imstande, die Azotobakterkulturen zu töten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 477—95. 10/11. 1911. Prag. Chem. physiol. Vers.-Stat. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

J. Charles Bongrand, Ausscheidung des Arsens während der Behandlung mit Organoarsenverbindungen. Die bei einer Reihe von Kranken nach Darreichung von *Hectin*, l. u. unl. *Dioxydiaminoarsenbenzol* (606) gesammelten Beobachtungen

führen zu folgendem Ergebnis. Bei der Behandlung mit Heetin u. l. Arsenobenzol auf intramuskulärem oder subkutanem Wege scheint, wie bei den verschiedenen l. Organoarsenverb., die rasche u. starke Ausscheidung des As die Regel zu sein. Ist aber der Organismus durch eine vorbergegangene Quecksilbermedikation oder durch die Wrkg. einer vorausgegangenen Injektion des organischen Arsenpräparates selbst modifiziert worden, so erfolgt die Ausscheidung in unregelmäßiger Weise. Erfolgt bei den l. Organoarsenverb. die Ausscheidung langsam, so beginnt sie sehr bald nach der Einführung des Mittels. Bei den unl. Organoarsenverb. setzt die Ausscheidung normal nach verschiedenen langer Zeit plötzlich ein und gleicht einer förmlichen Entladung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 152—57. Paris.)

DÜSTERBEHN.

Arnt Kohlrusch, *Untersuchungen über das Verhalten von Betain, Trigonellin und Methylpyridylammoniumhydroxyd im tierischen Organismus*. Bezüglich des Verhaltens des *Betains* im Organismus von Herbivoren u. Carnivoren fand Vf. nur einen quantitativen Unterschied, indem die Herbivoren (Kaninchen) wohl mehr zugeführtes Betain zersetzen, als die Carnivoren (Katze, Hund), aber doch auch bald mehr, bald weniger davon mit dem Harn ausscheiden können, gleichgültig ob sie es per os oder subkutan erhalten. Nach Verfütterung von Betain an Kaninchen tritt *Trimethylamin* im Harn auf, während es sonst nicht darin zu finden ist; Betain wird also zum Teil abgebaut u. als Aporrhagma wird daraus Trimethylamin abgespalten. — Das dem tierischen Organismus einverleibte *Trigonellin* wird wieder unverändert ausgeschieden, ebenso das *Methylpyridylammoniumhydroxyd*. Ferner fand Vf., daß sich aus normalem Menschenharn bei Nicotin- u. Kaffeeabstinenz kein Methylpyridylammoniumhydroxyd darstellen läßt, eine weitere Stütze für die Hypothese, daß der Körper aus den beiden Genußmitteln, sei es direkt oder indirekt vom Pyridin, in den Harn kommt. — Was die physiologische Wrkg. von *Betainchlorid* anlangt, zeigte eine 2,3 kg schwere Katze (Urethannarkose) nach intravenöser Injektion von 0,2 g Betain Blutdrucksenkung u. nach kurzem Atemstillstand dyspnoische, vertiefte Inspiration; dieselbe Wrkg. trat beim Kaninchen nach Injektion von 0,1 g Betain ein, nur schwächer. Das Trigonellin wirkt ganz ähnlich wie das Betain. Hingegen tritt nach Injektion von Methylpyridylammoniumchlorid bei Kaninchen u. Katzen nach einer kurzen Steigerung u. Senkung des Blutdrucks eine starke, langdauernde Blutdrucksteigerung ein und Atemstillstand bzw. Verkleinerung der Atemkursionen. (Näheres vgl. Original.) (Ztschr. f. Biologie 57. 273—307. 21/11. [24/8.] 1911. Marburg. Physiol. Inst. (physiol.-chem. Abteil.) der Univers.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Müller, *Die Abhängigkeit des Verlaufs der Sauerstoffzehrung in natürlichen Wässern und künstlichen Nährlösungen vom Bakterienwachstum*. Der in den natürlichen WW. nachgewiesene ungleichmäßige Verlauf der O-Zehrung, wie er sich besonders deutlich bei Berechnung der stündlichen Zehrung (PLEISSNER, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 34. 230; C. 1910. II. 695) zu erkennen gibt, hängt ursächlich mit der Bakterienflora zusammen. Durch Keimvermehrung wird ein Ansteigen, bzw. durch Zurückgehen der Keimzahl eine Abnahme der stündlichen Zehrung bedingt. Die Größe der O-Zehrung nach Überwindung des Latenzstadiums ist ein Maß für die Konzentration der vorhandenen, durch die Bakterien abbaufähigen Nährstoffe. — In künstlichen Nährlsgg., die gegenüber den benutzten WW. eine üppigere Bakterienentw. gestatten, verläuft die durch *Bac. fluorescens liquefac.* und *Bacter. coli* bedingte O-Zehrung gleichmäßig; die stündliche Zehrung wächst bis zum

vollständigen Verschwinden des O, entsprechend nimmt die Keimzahl ständig zu, die Generationsdauer ab. Das O-Bedürfnis einer in der Entw. begriffenen Kultur von *Bac. fluorescens liquefac.* übertrifft unter gleichen Bedingungen dasjenige von *Bacter. coli* etwa um das 6fache. Der zur Erhaltung einer vorhandenen Bakterienmenge erforderliche O beträgt bei beiden Bakterienarten nur etwa $\frac{1}{10}$ des zum Anwuchs notwendigen. Die energisch verlaufende O-Zehrung, wie sie sich bei Flußwasserunterss. durch die übliche Methode häufig zu erkennen gibt, wird also in ganz überwiegendem Maße durch das Wachstum der Bakterien u. nicht durch den zur Erhaltung der vorhandenen Bakterienzahl nötigen O bedingt. Deutliche O-Zehrung eines W. ist also das Zeichen für die Ggw. organischer Stoffe von solcher Art u. in solchen Mengen, daß hierdurch eine Fortpflanzung u. Vermehrung der Bakterien ermöglicht wird. Für die Beurteilung der Infektionsgefährlichkeit eines Flußwassers ist eine solche Feststellung unter Umständen von Bedeutung.

Die unter anaeroben Bedingungen eintretende Zehrung gebundenen O (Reduktionsgröße) verläuft wahrscheinlich qualitativ und quantitativ anders, als die unter aeroben Bedingungen stattfindende Aufzehrung gel. O. — Bei gleichzeitiger Einsaat von *Bac. fluoresc. liquefac.* u. *Bacter. coli* macht sich ein Antagonismus zwischen beiden Bakterien in der Weise geltend, daß starkes Zurückdrängen des *Bacter. coli* durch den *Liquefaciens* stattfindet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 294—326. Nov. 1911. [März 1911]. Berlin.)

PROSKAUER.

A. Kirow, *Untersuchungen über Buttersäuregärung*. Der experimentelle Teil der Arbeit umfaßt außer der Methodik die morphologischen und physiologischen Eigenschaften zweier Arten von Buttersäurebakterien, die in Reinkulturen aus von selbst in Gärung übergegangenen Raffinademelasse ausgeschieden wurden und die Betrachtung dieser Arten vom enzymatischen und thermochemischen Standpunkte aus.

Die Buttersäuregärung, die durch den vorwiegenden Prozeß, die Zers. unter B. von Buttersäure, charakterisiert ist, wird von anderen Spaltungen begleitet. Jede von ihnen läßt sich durch eine entsprechende Gleichung ausdrücken. Die Gärungsprodd. bestehen aus flüchtigen SS., n. Buttersäure und Essigsäure, aus inaktiver rechts- u. linksdrehender Milchsäure, Alkoholen (n. Butylalkohol mit einer geringen Beimengung von A., aus Gasen [CO_2H]). Bei einzelnen Bakterien findet man unter den Prodd. auch Bernsteinsäure. Die oben erwähnten beiden Bakterien erzeugen verschiedene Prodd. Faßt man die einzelnen Spaltungen als Folgeerscheinungen der Tätigkeit der einzelnen Enzyme auf, so findet man, daß jedem der beiden Bakterienarten ganz bestimmte spezifische Enzyme eigen sind. Der Chemismus ihrer Wrkg. liegt in der Umlagerung von H-Atomen u. der HO-Gruppe. Das thermochemische Resultat der Gärung ist stets positiv; die Tätigkeit der Enzyme ist einer gewissen Gesetzmäßigkeit und thermochemischen Bedingungen unterworfen. Vorzugsweise durch diese beiden Faktoren sind der Charakter der Gärung und die spezifische Gärungsstärke der gegebenen Bakterienart bestimmt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 534—44. 10/11. Kiew. Lab. f. Technol. der Nahrungsmittel d. Polytechnikums.)

PROSKAUER.

H. Will, *Beobachtungen über die Lebensdauer von Hefen in Gelatinekulturen*. Für die Lebensdauer von Gelatinekulturen ist es wesentlich, daß das Austrocknen der Gelatine u. deren Umwandlungsprodd. langsam vor sich geht. Würzelatine trocknet langsamer aus als Nährgelatine, die mit Salzsgg. hergestellt ist; hochprozentige, unverflüssigte Gelatine trocknet unter gleichen Bedingungen langsamer aus, als geringprozentige. Ein Zusatz von 10% Gelatine erscheint bei Würze für Kulturen, die längere Zeit aufbewahrt werden sollen, am geeignetsten; 15 u. 20%

beeinflussen die Vermehrung sowie die Verflüssigung ungünstig und damit die Lebensdauer. Je weiter die Gelatine durch eine Hefe abgebaut ist, um so länger bleibt jene flüssig; sie trocknet nicht so rasch ein. Bei Dünn- und Zähflüssigkeit der Gelatine ist noch am meisten Aussicht vorhanden, daß sich lebende Zellen in den Kulturen vorfinden werden, doch können auch völlig ausgetrocknete Kulturen noch lebende Zellen enthalten. Gleichmäßige Temp. von 5–8° und feuchte Luft erhält das Leben der Kulturen am längsten. Inwieweit die Zus. der Nährgelatine einen Einfluß auf die Lebensdauer der Kulturen hat, wird nicht erörtert. Bei gleichmäßiger Verteilung der Hefen in der Nährgelatine bleiben die Kulturen im allgemeinen länger am Leben als in Stiehkulturen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 436–53. 10/11. 1911. [Mai 1911.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Titze, *Ist das durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken verunreinigte Wasser für Haustiere gesundheitsschädlich?* Schafe, welche das durch Zusatz von Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken um 60° verhärtete W. monatelang tranken, zeigten keine nachweisbaren Gesundheitsstörungen. Bei anhaltender Tränkung mit W., das durch Endlaugen um 600° verhärtet war, blieben die Schafe gegenüber den Kontrolltieren im Gewicht nicht unerheblich zurück. Anscheinend wird auch die Blutbeschaffenheit ungünstig beeinflusst (Sinken des Hämoglobingehalts). Das W. wird von den Tieren nur ungerne u. in geringerer Menge aufgenommen, als gewöhnliches Leitungswasser. — Gänse vertrugen das durch Endlaugen um 60–500° verhärtete W. ohne Schädigung ihrer Gesundheit und verhielten sich hinsichtlich Gewichtszu- oder -abnahme, wie die mit gewöhnlichem Leitungswasser getränkten Tiere. Bei der unvermittelt erfolgten Verabreichung eines um 600° verhärteten Trinkwassers an Gänse zeigten sich Erscheinungen einer schweren akut verlaufenden Darmentzündung; bei allmählicher Steigerung des Endlaugengehaltes in dem Trinkwasser bis zu einer Verhärtung um 600° kann diese Schädigung ausbleiben. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 369–83. Nov. 1911. Berlin.)

PROSKAUER.

W. D. Kooper, *Untersuchungen über Mager- und Buttermilch.* Es sollten Unterschiede in der Zus. von aus derselben süßen Vollmilch hergestellten Mager- und Buttermilch festgestellt werden. Dazu wurde eine bestimmte Menge Vollmilch bei 30° in einem Alfa-Lavaseparator für Handbetrieb entrahmt, eine andere Menge in einem Holsteinschen Butterfasse verbuttert und die Buttermilch gesiebt u. bei 30° zentrifugiert. Der Fettgehalt letzterer blieb stets höher als derjenige der Magermilch, vielleicht infolge feinerer Verteilung des Fettes in der Buttermilch oder des infolge des Butterungsvorganges veränderten Quellungszustandes des Caseins. Beim Vergleiche der erhaltenen Zahlen fallen die nur geringen Unterschiede in der Zus. auf, eigentlich weicht nur das Verhältnis zwischen Albumin und Casein in der Buttermilch bedeutend von dem in der Magermilch ab. Auf fettfreie Trockensubstanz bezogen ergab sich im Mittel von 4 Unterss.: Fettfreie Trockensubstanz in % der ursprünglichen Substanz bei Magermilch 8,272, bei Buttermilch 8,204. Davon waren die Werte in % bei den Substanzen der Tabelle I.

Das Albumin wurde aus der Differenz zwischen Gesamteiweiß und Casein berechnet und direkt bestimmt, indem aus dem Filtrat von der Caseinbest. nach SEBELIEN das Albumin mittels Gerbsäure gefällt und der N-Gehalt des Nd. nach KJELDAHL bestimmt wurde. Wenn demnach auch die fettfreie Trockensubstanz von Butter- u. Magermilch als annähernd gleich zusammengesetzt angesehen werden

muß, so bestehen doch auch nicht unwesentliche Unterschiede zwischen beiden Prodd., die sich wie die Farbe auf gewisse Veränderungen der Proteinstoffe beim Butterungsvorgang oder wie die größere Viscosität der Magermilch auf eine Veränderung des Quellungszustandes des Caseins wahrscheinlich zurückführen lassen. Auch biologisch verhalten sich Butter- und Magermilch verschieden. Bedeutende Unterschiede zeigten sich in der Zus. der Asche von Butter- und Magermilch, die

	Tabelle I.			Tabelle II.	
	Magermilch	Buttermilch		Magermilch	Buttermilch
N	6,031	6,042	K ₂ O	32,333	28,450
Rohprotein	38,436	38,515	Na ₂ O	9,607	11,090
Casein	28,655	27,906	CaO	22,419	21,256
Albumin usw.	9,781	10,609	MgO	1,791	2,107
Asche	8,002	7,903	P ₂ O ₅	22,080	26,853
Milchzucker	51,681	51,784	Cl	14,215	13,215
Milchsäure	1,673	1,720	Fe ₂ O ₃	0,256	0,360
			SO ₃	0,960	—

zwar entschieden geringer waren als die von FLEISCHMANN gefundenen, aber trotzdem darauf hindeuten, daß während des Butterns nicht allein physikalische, sondern auch große chemische Veränderungen stattfinden müssen. Vf. fand bei den vier Unterss. die Resultate in % der Tabelle II. Weitere Bemerkungen betreffen die Eignung von Butter- u. Magermilch für die Ernährung. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 505—11. Nov. 1911. Güstrow. Chem. Lab. d. Milchwirtsch. Zentralstelle.)

RÜHLE.

Oskar v. Sobbe, *Über das Milchkonservierungsmittel Soldona*. Die Rk. des Mittels ist stark sauer; sein chemisches Verhalten führt zu der Annahme, daß es ein Gemisch von Formalin und H₂O₂ in W. ist. Sein Nachweis in Milch ist nicht immer auf Grund seines Gehaltes an H₂O₂, wohl aber an Formalin zu führen. Es darf als ausgeschlossen gelten, daß eine mit Soldona versetzte Milch länger als 2 Tage süß bleibt. (Chem.-Ztg. 35. 1344. 5/12. 1911. Kiel.)

RÜHLE.

G. Gnadeberg, *Einiges über Casein*. Besprechung der technischen Gewinnung von Säurecasein. (Milch-Ztg. 40. 456—58. 18/11. 1911.)

RÜHLE.

P. Grélot, *Über einige physikalische und chemische Konstanten des Schweineschmalzes und des reinen Schweineschmers*. Vf. hat einige Proben von reinem, selbst bereitetem Schweineschmer u. solche von käuflichem Schweineschmalz der Metzgereien, sowie von Kaldaunen- u. Speckschmalz untersucht. Frischer, reiner Schweineschmer besitzt im Mittel folgende Konstanten: Refraktometerzahl nach ZEISS bei 40° 47,8, CRISMERsche Zahl 121,6 (A. von der D.^{15,5} 0,8195), SZ. (in % Ölsäure) 0,62, VZ. 198,3, HEHNERsche Zahl 95,73, REICHERTische Zahl 0, relative Jodzahl 48,1, absol. Jodzahl 92,2, fl. SS. 51,3. — Die für reinen Schweineschmer gefundene mittlere Refraktometerzahl kommt dem für Schweineschmalz angegebenen Wert sehr nahe. CRISMER gibt für Schweineschmalz den Wert 124 an. Schweineschmalz zeigte stets eine höhere Jodzahl (bis 55), als reiner Schmer, Kaldaunenfett eine solche von 47,8 u. 48,2. Ein sicherer Nachweis von reinem Schweineschmer ist auf chemischem u. physikalischem Wege zurzeit nicht möglich. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 201—6. Nancy. Ecole sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

W. Staub, *Penicillium casei n. sp. als Ursache der rotbraunen Rindenfärbung bei Emmenthaler Käsen*. Ein im Gebiete der Emmenthaler Käseerei nicht seltener,

wenn auch verhältnismäßig harmloser Rindenfehler ist darauf zurückzuführen, daß in der Rinde ein Pilz sich entwickelt, der in seinen Zellen einen rotbraunen Farbstoff abgelagert und dadurch den befallenen Käsen ein fleckiges Aussehen verleiht. Der Pilz ist nahe verwandt mit dem *Penicillium glaucum*; Vf. nennt ihn *Penicillium casei*, weil er sich auf Käse und caseinhaltigen Nährböden besonders gut vermehrt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 454—66. 10/11. 1911. Bern-Liebefeld, Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriol. Anstalt.)

PROSKAUER.

C. Mensio, *Stickstoff in italienischen Weinen*. Eine Zusammenstellung der Literatur der letzten Jahre über den Stickstoffgehalt italienischer Weine. Beigegeben ist eine Tabelle mit vollständigen Analysen von 241 Weinen, ausgeführt vom Vf. Etwaige Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Gehalte an A., Extrakt, Asche u. Stickstoff lassen sich nicht ableiten. (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 767—93. 1911. Asti. Kgl. Weinversuchsstation.)

GRIMME.

H. Astruc und J. Mahoux, *Analysen der Weine des Gard und der Camargue*. (Fortsetzung.) *Jahrgänge 1909 und 1910*. (Vgl. Ann. des Falsifications 2. 443; C. 1910. I. 1445.) Eine ausführliche Beschreibung u. Analyse von 74 Rot-, Weiß- u. Schillerweinen des Jahres 1909 u. 59 derartigen Weinen des Jahres 1910 aus den oben erwähnten Weinbaugebieten. (Ann. des Falsifications 4. 572—78. Nov. 1911.)

DÜSTERBEHN.

G. Filadeau, *Die süßen Apfelweine*. Vf. zeigt an 4 von ihm analysierten süßen Apfelweinen, daß es möglich ist, durch geeignete Behandlung derselben, vor allem durch häufiges Umfüllen vom Frühling ab, das Hartwerden der Apfelweine zu verhindern. (Ann. des Falsifications 4. 582—83. November 1911.)

DÜSTERBEHN.

Karl Braungard, *Verwendungsmöglichkeit von Aluminiumgefäßen bei der Obstweinkeltere*. Die Verss. des Vfs. berechtigen zu dem Schlusse, daß Obstwein unbeschadet seiner Güte in Aluminiumgefäßen vergoren und selbst gelagert werden kann. (Chem.-Ztg. 35. 1343—44. 5/12. 1911.)

RÜHLE.

Kochs, *Volna, Fleischersatz- und Bratenmasse*. Ein gelblichweißes Pulver von folgender Zus.: W. 8,42%, Stickstoffsubstanz 16,41%, Rohfett 2,62%, Rohfaser 0,96%, Zucker (berechnet als Invertzucker) 5,75%, Dextrin 0,18%, Stärke 59,82%, andere N-freie Extraktstoffe 0,30%, Mineralstoffe 5,54%, darin NaCl 4,29%, Phosphorsäure 0,70%. An Lecithin ergab die Analyse 0,86%, Reinprotein (nach STUTZER) 14,83%, verdauliches Eiweiß (nach B. SJOLLEMA und K. WEDEMEYER) 14,08%. Für 100 g Volna berechnet sich nach KÖNIG ein Gehalt von 312 ausnutzbaren Calorien, so daß bei einem Preise von 70 Pf. für 1 Pfd. für 1 M. 807 ausnutzbare Nährwerteinheiten geliefert werden. (Pharm. Zentralhalle 52. 1344—45. 14/12. 1911. Dahlem-Berlin. Versuchsstation für Obst- und Gemüseverwertung der Kgl. Gärtner-Lehranstalt.)

GRIMME.

K. B. Lehmann, *Die neuesten Arbeiten über Bestimmung, Konservierungskraft und Zulässigkeit der Benzoesäure (1908—1911)*. Zusammenfassende kritische Besprechung der einschlägigen Arbeiten. Die Zulässigkeit der Benzoesäure als Konservierungsmittel hängt ab von ihrer, bzgl. ihrer Salze, Wrkg. auf den Menschen. Die hierfür in Frage kommenden 3 neuesten Arbeiten sind die von WILEY (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 67; U.S. Dep. of Agric. Bull. Nr. 84; C. 1908. II. 1882), von CHITTENDEN, LONG und HERTER und von GERLACH; die Vff. der beiden letzten Arbeiten kommen zu dem Schlusse, daß die Benzoesäure unbedenk-

lich zur Konservierung zugelassen werden könne. Vf. selbst ist unbedingt dafür, daß Benzoesäure als Konservierungsmittel für gewisse Nahrungsmittel, insbesondere für Margarine, unter dem Zwange der quantitativen Kennzeichnung zugelassen werde, sowie bewiesen ist, daß diese Prodd. ohne Konservierungsmittel nur sehr schwer oder gar nicht haltbar herzustellen, bzgl. aufzubewahren sind. Der Einwand, die chemischen Konservierungsmittel begünstigten unsauberes Arbeiten, ist richtig; er trifft aber für alle anderen Konservierungsarten (durch Hitze, Kälte, Zucker usw.) ebenfalls zu. (Chem.-Ztg. 35. 1297—99. 23/11. 1314—17. 28/11. 1911. Würzburg. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Hugo Kühl, *Die Probe von Watkins zur Feststellung der Erreger des Schleimigwerdens des Brotes*. Das sicherste Verf. hierfür ist der Backvers. Steht dazu nicht genügend Mehl zur Verfügung, so muß eine bakteriologische Prüfung eintreten, die Vf. mit einigen Abänderungen nach WATKINS (Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 350; C. 1906. II. 65) ausführt. Diese Probe beruht darauf, daß die Schleimbildner sporenhaltig, und folglich Tempp. von 80—100° gegenüber beständig sind, während die sporenfreen Spaltpilze hierbei zugrunde gehen. Es wird ein 300 ccm-Kolben mit 200 ccm W. sterilisiert, 2 g des zu prüfenden Mehles ohne Klumpenbildung hineingebracht und $\frac{3}{4}$ Stdn. im sd. Wasserbade erhitzt. Gleichzeitig werden in mit Wattebausch verschlossenen Reagensgläsern 10 g Roggengrobmehl mit 5 ccm W. durchfeuchtet u. sterilisiert. Diese Nährböden werden mit steigenden Mengen (anfangend bei 0,5 ccm) der Mehlslg. geimpft, bei 25° aufbewahrt und beobachtet. Die so angelegten Rohkulturen eignen sich auch vorzüglich zur Gewinnung von Reinkulturen der Schleimbildner. An einem Beispiel wird das Verf. erläutert. (Chem.-Ztg. 35. 1321—22. 30/11. 1911.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Über Invertase und Diastase im Honig*. (Vgl. Vf. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 161; C. 1911. II. 725.) Hydrolysierende Honigfermente haben zuletzt LANGER (Arch. f. Hyg. 71. 308; C. 1910. I. 687), AUZINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Gennßmittel 19. 353; C. 1910. I. 1809) u. MOREAU (Ann. des Falsifications 4. 65; C. 1911. I. 1382) studiert. Vf. hat bei seinen Verss. zuerst die mit A. gefällten Enzyme in bezug auf ihre Wrkg. auf Rohrzucker und verschiedene Stärkesorten geprüft u. sodann bei einer Anzahl echter Naturhonige die Wrkg. der hydrolytischen Enzyme auf die höheren Kohlenhydrate des Honigs selbst, Rohrzucker u. Dextrin, bestimmt, um festzustellen, ob sie großen Schwankungen unterworfen sei u. ob sie zu irgend welchen anderen Honigbestandteilen in einer bestimmten Beziehung stehe. Zur Darst. der Enzyme wurden 100 g eines enzymreichen Waldhonigs in 100 ccm k. W. gel., mit 250 ccm A. (95%) versetzt, geschüttelt und zentrifugiert; durch wiederholtes Aufschwemmen des schmutziggrauen Nd. in 75%ig. A. u. zentrifugieren wurde er völlig vom Zucker befreit, in W. gel. u. zur Einw. auf Reis-, Weizen- u. Kartoffelstärke, sowie auf Rohrzucker gebracht. Die verschiedenen Stärkesorten wurden verschieden leicht hydrolysiert; da Rohrzucker bedeutend schneller invertiert wurde als Stärke, so scheint Invertase in größerer Menge als Diastase vorhanden zu sein. Zur quantitativen Messung der invertierenden Kraft wurden 100 ccm 10%ig. Saccharose-lsg. mit 0,5 ccm obiger Enzymlsg. (= 5 g Honig) versetzt u. bei 37° aufbewahrt; die Invertzuckermenge stieg zuerst stark, dann schwächer und war nach 8—15 Tagen nahezu konstant (1,699 g).

Da durch die Alkoholfällung nicht die gesamte Enzymmenge gewonnen werden wird, so wurden bei den späteren Verss. die Enzyme im Honig selbst zur Wrkg. gebracht. Da die Invertzuckerzunahme in einem Honige gelegentlich den Gesamtrohrzucker übersteigen kann, so muß auch das Honigdextrin, das nach BARSCHALL

(Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 405; C. 1908. II. 91) höchstwahrscheinlich eine Triose ist, hydrolysiert werden. Verss. zu entscheiden, welches Enzym das Honigdextrin hydrolysiert, ergaben, daß Honigdextrin von Ptyalin bedeutend langsamer hydrolysiert wird als Kartoffelstärke, nicht hydrolysiert wird es von Hefeinvertase. Die Honigdextrin abbauende Wrkg. ist somit wohl zum großen Teile der Honigdiastase zuzuschreiben; vielleicht ist aber auch noch eine Trisaccharose im Honig vorhanden. Bei 31 Honigen wurde die Zunahme an Invertzucker in % des Honigs bestimmt, die eintritt, wenn die 1%ig. Lsg. während 2 Tagen bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen wird (aufbewahren im Dunkeln). Diese Zunahme betrug bei allen echten Honigen 0,27—6,64%; sie schwankt also innerhalb weiter Grenzen; irgendwelche sichere Beziehungen waren nicht aufzufinden. Die Säure des Honigs beteiligt sich an der Zunahme in merkbarer Weise nicht. Einen wichtigen Faktor bildet ohne Zweifel das Alter des Honigs, das in einem Falle eine Abnahme der Invertasewrkg. herbeiführte. Im allgemeinen zeigen Honige mit höherem Wassergehalte eine geringere Invertasewrkg., diese Honige haben auch meist einen hohen Invertzucker- und geringen Rohrzuckergehalt. Ein sachgemäß durchgeführtes Erwärmen vermag die Invertase nicht unwirksam zu machen. Bis zur Abtötung der Enzyme erhitzte Honige sollten nicht mehr als normale Honige verkauft werden können. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 369—77. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Der Ammoniakgehalt des Tabakrauchs*. Es wird gezeigt, daß die Verfärbung der Blütenblätter von Blumen bei Berührung mit dem der Zigarre unmittelbar entströmendem Rauche auf dessen Gehalt an NH_3 zurückzuführen ist. Ebenso darf das NH_3 mit großer Sicherheit als Hauptbestandteil der die bläuliche Farbe des Tabakrauches erzeugenden Stoffe angesprochen, werden und es dürften ihm neben dem Nicotin auch die erheblichen Wrkkg. zukommen, die Tabakrauch auf die Verdauungs- u. Atmungsorgane u. a. ausübt. (Chem.-Ztg. 35. 1331—32. 2/12. 1911; 36. 8. [2/1. 1912.] Darmstadt.)

RÜHLE.

A. Lendner, *Beitrag zum Studium der Verfälschungen des Paraguaytees (Mate)*. Der Mate erscheint in jährlich steigender Menge auf dem europäischen Markt teils in Form der nach geeignetem, näher beschriebenen Verf. zubereiteten Blätter von *Ilex paraguariensis* St. Hilaire, teils als trockner Extrakt in Form von Pastillen („Yerbin“), teils in Form eines unmittelbar zur Herstellung von Getränken dienenden Extraktes („Yer“). Nach Angaben über Herkunft, Zubereitung und chemische Bestandteile (vgl. GORIS u. FLUTEAUX, Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 509; C. 1910. II. 1933) des Mate gibt Vf. an Hand zahlreicher Abbildungen eine eingehende morphologische Beschreibung des echten Mate und 13 verschiedener, zu dessen Verfälschung benutzter Pflanzen. Als nicht verfälschten Mate darf man nur die Blätter, gemengt mit Stielen, von *Ilex paraguariensis* St. Hilaire und seiner Varietäten betrachten, während Zusätze anderer Ilexarten, die sich auch im Mate finden, als Verfälschung zu betrachten sind, da über deren Bestandteile in chemischer Hinsicht nichts bekannt ist. Die anatomischen Besonderheiten von *Ilex paraguariensis* St. Hilaire gestatten keine Unterscheidung dieses von seinen Varietäten, wohl aber von den 13 anderen studierten Pflanzen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 285—85. 384—403. [15/11. 1911]. Genf. Bot. Inst. der Univ.)

RÜHLE.

Otto Köpke, *Über das Vorkommen von Arsen in Speisegelatine*. Tierhäute werden vor der Verarbeitung auf Leder (besonders auf weißes Glacéleder) häufig mit Kalk und Schwefelarsen behandelt und die Abfälle dieser Industrie auf Gelatine und Leim verarbeitet. Es entstand daher die Frage, ob die Verarbeitung von mit

As behandeltem Leimleder auf Gelatine zulässig sei, indem behauptet wurde, daß die Fabrikation von Speisegelatine aus diesem arsenhaltigen Rohmaterial tatsächlich ausgeführt werde. Zunächst wurde geprüft, ob Leder gelegentlich As enthält, oder ob das etwa in die rohe Tierhaut gelangte As beim weiteren Gerbverf. beseitigt wird. Dies ist nicht der Fall; das As geht z. T. mit in das fertige Leder über. — 12 verschiedene, aus verschiedenen Fabriken stammende Proben Gelatine, von denen eine zum Weinklären, die übrigen als Speisegelatine zum unmittelbaren menschlichen Genuß bestimmt waren, enthielten durchweg As, wenn auch z. T. nur in unwägbaren, aber doch immerhin analytisch deutlich nachweisbaren Spuren. Der As-Gehalt steht in keinem regelmäßigen Verhältnis zu dem Handelswert der Gelatine, da z. B. eine sehr teure (mit „Golddruck“ bezeichnete) Sorte mit 0,3 g As in 10 g zu den arsenreichsten gehört. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 290—93. Nov. 1911.)

PROSKAUER.

A. Bernin, *Betrügerei beim Abwägen von Waren*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die in den Kaufläden beim Abwägen von Waren benutzten Papiere durchweg künstlich beschwert sind. Ein Papier von 28 cm Länge und 18 cm Breite wiegt oft 15—25 g. Zum Beweise werden Analysen von zahlreichen *Einwickelpapieren* gegeben, welche in einer Tabelle zusammengestellt sind. Hiernach schwankte das Gewicht von 100 qcm Papier zwischen 2,360 u. 3,965 g, die Asche zwischen 10,90 u. 62,90%, der W.-Gehalt zwischen 5,11 und 18,00%. Die Asche bestand teils aus CaSO₄, teils aus CaCO₃, teils aus beiden. (Ann. des Falsifications 4. 581—82. November 1911. Untersuchungsamt des Fürstentums Monaco.)

GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

Ludwig Kroeber, *Über die Beziehung der Tropfenzahl zur Extraktausbeute bei der Perkolationsmethode*. Im Anschluß an die Arbeiten von LINKE (Apoth.-Ztg. 25. 522; C. 1910. II. 905) hat Vf. die Beziehung der Tropfenzahl zur Extraktausbeute bei *Extr. frangulae fluidum* untersucht. Es ergab sich, daß die Tropfenzahl bei der Perkolation im umgekehrten Verhältnis zur Extraktausbeute steht. So zeigte der Vorlauf bei 40, 25, 15, 6 Tropfen in der Minute eine D. von 1,051, 1,052, 1,057, 1,058 u. einen Extraktgehalt von 19,60, 20,40, 21,15, 21,65%. (Apoth.-Ztg. 26. 978. 22/11. 1911. München-Schwabing.)

DÜSTERBEHN.

Ludwig Kroeber, *Über Darstellung von Fluidextrakt durch Pressung*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 51. 41. 153; C. 1910. I. 855. 1543.) Vf. hat versucht, *Frangulaextrakt* nach der BRUNSSchen Aufreinigungsmethode, aber unter Benutzung einer gewöhnlichen Differentialhebelpresse darzustellen u. dabei nur Präparate mit einem mittleren Trockenrückstand von 14,45% erhalten, während nach dem Perkolationsverf. ein solcher von 20% zu erzielen ist. (Pharm. Zentralhalle 52. 1261—64. 23/11. 1911. München-Schwabing.)

DÜSTERBEHN.

A. Gawalowski, *Untersuchungsergebnisse neuer Spezialerzeugnisse der vereinigten Creolinfabriken Pearson-Hamburg-Aussig-Hull*. Von der genannten Firma werden jetzt folgende neue Präparate in den Handel gebracht. *Creolin. puriss.* für ärztlichen Gebrauch: D¹⁶ 1,035 enthält 6% W., 39% Kresole (Kp. 190—290°), 40% KW-Stoffe, 15% Seife und Destillationsrückstand, wirkt auf Typhusbazillen 15 mal stärker als reine Carbonsäure. — *Medol*, speziell für die veterinärmedizinische Praxis bestimmt, sirupöse, tiefbraune, klare, neutral reagierende Fl. von mildem Geruch und schwach phenolartigem Geschmack. D. 0,951, enthält 2,76% W., 17,94% Seife, 79,20% KW-Stoffe und emulgiert sich mit W. — *Pacocreolin*, zur Desinfektion der

Häuser, Wohnräume etc. bestimmt, etwas dickliche, schwarzbraune, fast klare Fl. von neutraler Rk. und schwach kresotartigem Geruch, D. 1,032, enthält 6,36% W., 12,50% Seife, 15% Kresole, 67,14% KW-Stoffe, ist Typhusbazillen gegenüber 5—6 mal wirksamer als reine Carbonsäure. — *Creolinseife* für Tiere, reagiert neutral, enthält 5,25% W., 35,14% Seifenkörper, 11,64% leichte und 47,97% schwere KW-Stoffe. — *Creolintoiletteseife* ist sehr schwach alkal., enthält 4,65% W., 84,40% Seifenkörper, 4,10% Alkali und 6,25% Creolin. — Medizinische Creolinseife, nur schwach alkal., enthält 5,25% W., 80,60% Seifenkörper, 4,23% Alkali und 9,57% Creolin, außerdem Spuren von CHJ_3 und 0,27% Harze. (Pharm. Post 44. 903. 31/10. 1911. Raitz b. Brunn.)

DÜSTERBEHN.

Franz Müller, *Die chemische Natur der „Vasotonin“-Lösung.* (Vgl. C. 1910. II. 1939.) Vf. zieht auf Grund der Ergebnisse einer von L. GRÜNHUT, Wiesbaden auf seine Veranlassung unternommenen physikalisch-chemischen Unters. der Vasotoninlg. seine frühere Annahme von der B. von Doppelverb. zwischen Yohombininitrat und Urethan zurück. Die Verss. von GRÜNHUT, die hier ungekürzt mitgeteilt werden, zeigen, daß in der Vasotoninlg. eine einfache Mischung anscheinend nicht vorliegt, doch reichen die Ergebnisse der Unters. nach Ansicht des Vfs. nicht aus, um die B. einer neuen Verb. zu beweisen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 408—18. [5/9. 1911].)

DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. Henglein, *Die Krystallformen des Cölestins.* Vf. untersuchte Krystalle von SCHARFENBERG aus der Sammlung der Freiburger Bergakademie und führt für das Mineral 61 typische und 30 nichttypische Formen auf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 692—97. 15/11. 1911. Karlsruhe.)

ETZOLD.

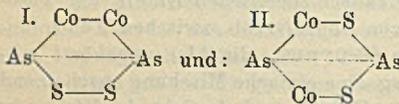
B. Brauns, *Ein großer Uranpecherzkrystall aus Deutsch-Ostafrika.* Die Unters. des 154 g schweren Würfels bestätigt die von MARCKWALD (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 761; C. 1907. I. 369) gemachten Angaben. Für die mikrochemische Prüfung empfiehlt Vf. die von STRENG eingeführte Rk. mit Natriumcarbonat und Essigsäure. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 689—90. 15/11. 1911. Bonn.)

ETZOLD.

A. Beutell, *Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Glanzkobalt.* (Vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 316. 411. 491; C. 1911. I. 101. 1172. 1173.) Als Repräsentant der regulären Abteilung wurde nun ein Krystall von Glanzkobalt aus Hökansbo der Dest. im Vakuum des Kathodenlichts in der früher beschriebenen Art unterworfen. Der Glanzkobalt war sehr eisenarm; Zus.: S 21,48%, As 42,88%, Fe 2,92%, Co 32,36%, Ni 0,32%. — Auftreten eines Beschlages von As_4O_6 bei Beginn der Dest. bewies, daß der Krystall trotz seines frischen Aussehens schon etwas oxydiert war. Auffallend in den Destillaten war der hohe Gehalt an gebundenem Schwefel, während der freie Schwefel sehr stark hinter dem des Glaukodots zurückbleibt. Ein Teil des überdest. Schwefels gehört nicht in die Formel des Glanzkobalts, sondern ist als Pyrit beigemischt. Wird dieser von den Analysenzahlen abgerechnet, so erweist sich der Kobaltglanz von Hökansbo (vom geringen Ni-Gehalt abgesehen) als reines Sulfarsenid des Kobalts (S : As : Co + Ni = 1,0 : 1,0 : 1,0). Bringt man in ähnlicher Weise von den bekannten Analysen von Kobaltglanz anderer Fundorte die aus dem Eisengehalt berechnete Menge Pyrit in Abrechnung, so sind als reine Sulfarsenide des Kobalts vielleicht auch die beiden Glanze von Skutterud anzusprechen. Die Mehrzahl jedoch wird

von eisenhaltigen Kobaltglanzen gebildet. Diese würden als Mischungen von $S_2As_2Co_2$ mit $S_2As_2Fe_2$ zu betrachten sein. In den nickelhaltigen müßte außerdem die Verb. $S_2As_2Ni_2$ angenommen werden.

Bezüglich der *Konstitution des Kobaltglanzes* bemerkt der Vf. folgendes: Das Fehlen von S und As in der Doppeldest. ohne Rösten schließt nach den Erfahrungen beim Glaukodot die Gruppe S_2Co und As_2Co aus. Es fallen auch beim Festhalten am Isodorphismus dieser Sulfide und Sulfarsenide die Formeln aus, deren As sich nicht durch S ersetzen läßt. Damit fallen alle Formeln, die nicht ringförmig gebaut sind. Da also Glaukodot u. Kobaltglanz nicht dieselbe Konstitution haben, muß wohl auch dem Markasit eine vom Pyrit verschiedene Konstitution zugeschrieben werden. Mit dieser Annahme scheiden auch die Formeln aus, die auf die Markasitformel der rhombischen Abteilung führen, wenn As u. Co durch S und Fe ersetzt werden. Es bleiben als Möglichkeiten Formeln I. und II.



Der hohe Gehalt an gebundenem S (As_2S_6), welchen einige Destillate aufwiesen, spricht mehr für Formel II., welche die Gruppe S_2As enthält. — Die Tatsache, daß der Kobaltglanz eine von Arsenkies

und Glaukodot verschiedene Konstitution hat, führt die Dimorphie auf Isomerie zurück. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 663—73. 1/11. [Juli] 1911. Mineral. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Chaspoul und Jaubert de Beaujeu, *Untersuchung über die Radioaktivität der Wasser von Vals-les-Bains*. Das Wasser und die Gase der Quellen von Vals sind radioaktiv. Die Radioaktivität ist auf *Radiumemanation* zurückzuführen. Bei den Natriumcarbonatwässern scheinen die Aktivitäten sich proportional der Menge der freien Kohlensäure zu ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 944—46. [13/11*.] 1911.) BUGE.

A. Gockel, *Über den luftelektrischen Vertikalstrom und dessen Zusammenhang mit dem Erdmagnetismus und den Erdströmen*. Von den auf der Erdoberfläche fließenden elektrischen Strömen scheint dem Vf. der von der Atmosphäre zur Erde fließende Strom die nächste Beziehung zu den erdmagnetischen Elementen zu haben. Das Potentialgefälle ist dabei, wie Messungen in Potsdam, Kremsmünster, Tortosa und Freiburg in der Schweiz zeigen, wichtiger als die von lokalen meteorologischen Faktoren abhängige Leitfähigkeit. Die Erdströme stehen mit dem Erde-Luftstrom u. damit auch mit den erdmagnetischen Elementen in einem loseren Zusammenhang. (Physikal. Ztschr. 12. 1046—47. 15/11. [September] 1911. Freiburg in d. Schweiz.) BYK.

Analytische Chemie.

Carl C. Thomas, *Gasmessung*. Gegenstand dieser Abhandlung ist die Beschreibung von Verss. mit verschiedenartigen Gasmessern, den beiden bekannten Typen von PITOT u. von VENTURI u. einem neuen elektrischen, bei dem die Menge des Gases durch Messung der elektrischen Energie bestimmt wird, die nötig ist, um einen kleinen konstanten Unterschied zwischen der Temp. des Gases beim Eintritt u. beim Austritt aus dem Meßapp. aufrecht zu erhalten. (Journ. Franklin Inst. 172. 411—60. Nov. 1911. Wisconsin. Univ.) RÜHLE.

A. Vosmaer, *Physikalische Analyse*. Zusammenstellung und Beschreibung der wichtigsten Methoden der Thermoanalyse, der Mikrographie, der Magnetoanalyse,

der Elektroanalyse, der Dilatometrie und der Mechanoanalyse. (Chemisch Weekblad 8. 907—41. 2/12. 1911.)

HENLE.

B. G. Eggink, *Bestimmung des Chlorgehalts der Milch*. Es wurde der Chlorgehalt verschiedener Milchmuster nach der Methode des holländischen Codex alimentarius, nach der Methode von BONNEMA, nach der Veraschungsmethode und nach zwei der ARNOLD'schen Methoden bestimmt. Dabei ergaben nur die Methoden des Codex und die von ARNOLD Resultate, welche mit denen der Veraschungsmethode übereinstimmten; die Methode von BONNEMA dagegen ergab zu niedrige Werte und ist deshalb zu verwerfen. (Chemisch Weekblad 8. 904—6. 2/12. 1911.)

HENLE.

C. Reichard, *Zur Bestimmung von Phosphor in Stahl und Eisen*. Vf. schlägt vor, die Best. mit nur 1 g Eisen anstatt 5 g auszuführen. Bei Arbeiten nach der Molybdänmethode beträgt der Nd. bei einem mittleren Gehalt von 0,2% P 0,06 g, welche Menge sicher genaue Wägungen zuläßt. Unzulässig ist nach Ansicht des Vf. die Überführung des Molybdänd. in $Mg_2P_2O_7$, da 2 Mol. der gelben Verb. (= 1874,6) nur 1 Mol. $Mg_2P_2O_7$ (= 111,3) entsprechen. Der erhaltene Nd. würde zu exakten Wägungen zu minimal werden. (Pharm. Zentralhalle 52. 1314—15. 7/12. 1911.)

GRIMME.

Leon T. Bowser, *Die titrimetrische Bestimmung von Kalium in kleinen Mengen*. Zum Ausfällen des zur Best. von Kalium gebildeten $K_2NaCo(NO_2)_4$, benutzt Vf. ein Gemisch aus gleichen Teilen Eg. und 95%ig. A., nicht mehr, wie früher angegeben nur 95%ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 78; 33. 1566; C. 1910. I. 1990; 1911. II. 1838). Zur Best. wird nunmehr folgendermaßen verfahren. Die sehr stark konz. Lsg., die K enthält, wird mit 2½ ccm von Natriumkobaltnitritlsg. versetzt und 10 ccm des oben genannten Eg.-A.-Gemisches hinzugefügt. Der Nd. wird abgesaugt; es ist nicht gut, ihn länger als ½ Stde. mit dem Reagens in Berührung zu lassen. Es wird mittels eines Shimerfilters abfiltriert, der Überschuß des Reagenses wird mit 20%ig. Essigsäure ausgewaschen. Der Nd. wird mit wenig W. in ein Becherglas gespült u. mit einem Überschuß von ½₂₀₀-n. Permanganatlsg. gekocht. Die Salpetersäure des Nd. wird durch Kochen mit 1 ccm H_2SO_4 (1 Tl. konz. S + 1 Tl. W.) entfernt. Der Überschuß von Permanganat wird mit ½₂₀₀-n. Oxalsäurelsg. zurücktitriert. Nachdem ein Vergleichsversuch für Asbest, H_2SO_4 , etc. ausgeführt ist, werden die gebrauchten ccm Permanganat mit 0,00004282 multipliziert u. ergeben die Menge K_2O oder mit 0,00003554 die Menge K. Eine Reihe ausgeführter Analysen ergeben eine genügende Genauigkeit der Methode, auch bei Anwesenheit von Na, Ca und Mg, z. B. 50,00 anwesend, 50,37 gefunden, 20,00 anwesend, 20,36 gefunden u. 3,50 anwesend, 3,45 gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1752—57. November. [29/8.] 1911. Dayton O.)

STEINHORST.

K. Voigt, *Schnellmethode für Zinkbestimmung*. Das eingehend beschriebene Verf. weicht von den üblichen vor allem durch Anwendung von Al-Gries zur Abscheidung des die Titration störenden, bezw. verhindernden Cu in ammoniakalischer Lösung ab. Die Titration geschieht stets mit Ferrocyankalium in heißer Lsg. nach KORTE (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2354; C. 1911. I. 261); zur Kontrolle kann eine gewichtsanalytische Best. des Zn nach dem Phosphatverf. (Vf., Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2280; C. 1910. I. 56) dienen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2195—98. 17/11. [13/10.] 1911. Hannover.)

RÜHLE.

W. Trautmann, *Die Bestimmung des Wolframs im Wolframit bei Gegenwart von Molybdänglanz*. Verss., die Molybdänsäure, die durch die Mercurofällung mit

in die *Wolframsäure* hineinkam, durch heftiges Glühen zu vertreiben, waren erfolglos; die letzten Reste MoO_3 konnten selbst durch 7-maliges, je 10 Min. anhaltendes Glühen (900°) bei Luftzutritt nicht entfernt werden. — Man röstet 1 g der feingepulverten Substanz gelinde im Platintiegel, bis der SO_2 -Geruch verschwunden ist, zieht den Tiegelinhalt 3—4-mal mit w., verd. NH_3 aus, wobei sich alles gebildete MoO_3 löst, während der Wolframit unangegriffen bleibt, filtriert, wäscht mit ammoniakalischem, ammoniumnitrathaltigem W., verascht im Rösttiegel und schließt mit Soda auf; die so erhaltene WO_3 enthält in den meisten Fällen nur noch Spuren Mo. — Der sicherste Aufschluß ist der durch Na_2O_2 , doch hat dieser, wie auch der Salpeteraufschluß, den Nachteil, daß alles Sn, Al u. SiO_2 mit aufgeschlossen wird. Beim Aufschluß mit KNaCO_3 wird das Sn fast gar nicht angegriffen. Die besten Erfolge wurden mit reiner Soda im Nickeltiegel bei höchst zulässiger Temp. erzielt; dabei enthält der Eisenn. niemals wägbare Mengen WO_3 . (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2142—43. 10/11. [18/9.] 1911. Ober-Uhna.) HÖHN.

J. A. P. Crisfield, *Die Bestimmung von Feuchtigkeit in Kohlen*. Der App., der an Hand zweier Abbildungen nach Handhabung und Einrichtung beschrieben wird, gestattet, die Best. am Orte des Verbrauchs vorzunehmen, wodurch Verlusten an Feuchtigkeit während des Transportes der Probe vom Entnahmeort zum Laboratorium vorgebeugt wird. Er besteht aus dem Erhitzer, der 1 Pfund der Probe aufzunehmen gestattet, und der mit einem Heizmantel umgeben ist. Das Erhitzen geschieht durch Dampf von solcher Temp. (gewöhnlich 110°), daß neben W. keine sonstigen flüchtigen Stoffe entweichen können. Der Erhitzer ist mit einem gläsernen, graduierten Gefäß verbunden, das mit W. gekühlt werden kann. Die Teilung des Meßgefäßes gestattet unmittelbar, die Prozente Feuchtigkeit in der untersuchten Probe abzulesen. (Journ. Franklin Inst. 172. 495—502. November 1911.)

RÜHLE.

M. Siegfeld, *Zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl*. Der Vf. hat eine Reihe von Best. der REICHERT-MEISZLSchen Zahl nach der von KREIS (Chem.-Ztg. 35. 1053; C. 1911. II. 1488) angegebenen Methode vorgenommen und mit den Ergebnissen der üblichen Methode gut übereinstimmende Resultate erzielt. Die Vorteile der Verseifung nach KREIS bestehen erstens darin, daß die Anforderungen an die Reinheit des Glycerins nicht ganz so hoch gespannt werden müssen, und zweitens in einer wesentlichen Ersparnis an Glycerin. Die Verseifung nach KREIS kann dringend befürwortet werden. (Chem.-Ztg. 35. 1292. 21/11. 1911. Hameln.)

JUNG.

J. Herzog, *Über die Prüfung auf Chlorverbindungen im Benzaldehyd nach dem neuen Arzneibuch*. Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 202) beobachtet, daß der Nachweis von Chlorverb. im Benzaldehyd nach der Vorschrift des neuen Arzneibuches nicht zum Ziele führt, daß dieses Verf. aber dadurch zu einem brauchbaren wird, daß man nicht 1 g, sondern nur 0,2 g Benzaldehyd verwendet. SCHIMMEL & Co. stimmen in ihrem Oktoberbericht 1911. 117 der Ansicht des Vfs. nicht ganz zu, sondern führen die Probe in der Weise aus, daß sie 1 g Benzaldehyd (so viel, daß ein Stück Fließpapier von 5 × 6 cm Größe getränkt ist) in einer Porzellanschale verbrennen, über das brennende Papier aber sofort ein Becherglas von 2 l Rauminhalt stülpen. Vf. führt aus, daß bei einer derartigen Arbeitsweise nur der kleinere Teil der angewandten Benzaldehydmenge verbrennen kann, und daß die von ihm vorgeschlagene Methode in bezug auf Empfindlichkeit derjenigen von SCHIMMEL & Co. nicht nachstehe. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 536—38. [15/11. 1911].)

DÜSTERBEIN.

H. Melzer, *Über den Nachweis von Salicylsäure in Acidum acetylosalicylicum*. D. A.-B. V. Nach Verss. des Vf. beträgt die Empfindlichkeitsgrenze der FeCl_3 -Rk. für Salicylsäure in wss. Lsg. nicht 1 : 50000, sondern 1 : 100000. In alkoh. Lsg. beträgt sie 1 : 80000, jedoch ist bei Anwendung von verdünnter FeCl_3 -Lsg. (1 : 50) bei 1 : 100000 noch eine deutliche Rk. bemerkbar. Wegen der leichten Verseifbarkeit der Acetylsalicylsäure soll die Rk. sofort nach der Lsg. angestellt werden, da schon nach $\frac{1}{4}$ Stde. Verseifung nachgewiesen werden kann. Geringe Spuren von Natriumphosphat heben die Färbung auf, ebenso Borax u. Weinsäure. (Apoth.-Ztg. 26. 1033—34. 13/12. 1911. Meiningen.) GRIMME.

L. Surre, *Nachweis von Reis und mineralischen Verunreinigungen in Weizenmehl*. Man trennt auf bekannte Weise die Stärke vom Kleber, gibt die vereinigten Waschwasser in ein großes Becherglas, rührt kräftig durch und entnimmt 5 ccm der stärkehaltigen Fl., zentrifugiert sie 2 Minuten lang bei einer Tourenzahl von mindestens 2000, gießt die klare Fl. von dem Satz ab, verrührt letzteren mit 5 ccm BELLIERSchem Reagens (W. 85,0, KOH 5,0, Glycerin 15,0) bei 30—40° so lange, bis ein durchsichtiger Kleister entsteht, verdünnt mit 25—30 ccm W. u. zentrifugiert wiederum 5 Min. lang. Die Fl. wird bis auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ccm abgessogen u. der Rückstand mikroskopiert. Sieht man u. Mk. mineralische Substanzen, so wird der ganze Rückstand mit CCl_4 abgeschlämmt, die untersinkenden Teile gewogen und ihre Natur bestimmt. Als Vergleichsmuster dienen Präparate aus Mehl mit bekannten Zusätzen von Reis. (Ann. des Falsifications 4. 569—70. November 1911. Toulouse. Städt. Untersuchungsamt.) GRIMME.

Ferraud und Bloch, *Über die Einwirkung der Natronlauge auf die Stärke*. Läßt man zur Best. der Acidität eines Mehles nach der offiziellen Vorschrift eine gewisse Menge desselben 24 Stdn. mit A. stehen, dekantiert dann einen Teil des letzteren und titriert diese Fl. mit alkoh. 1/50-n.-Natronlauge in Ggw. von Phenolphthalein (anstatt von Kurkumatinktur), so beobachtet man, daß die Werte ziemlich beträchtlich schwanken, je nachdem ob der dekantierte A. völlig klar ist oder noch Teile des Mehles suspendiert enthält. Das weitere Studium dieser Beobachtung hat folgendes ergeben. Gleiche Gewichtsmengen von Stärke und Mehl absorbieren in alkoh. Fl. wachsende Mengen von NaOH, welche sie bei Zusatz von W. wieder abzuspalten vermögen. Diese Mengen stehen in keiner Beziehung zu denen, welche unter den gleichen Bedingungen in wss. Fl. absorbiert werden; sie sind, im mathematischen Sinne gesprochen, eine Funktion der Menge des angewandten NaOH, des Alkoholgehaltes der Fl. und, in sehr geringem Maße, auch der Einwirkungszeit. — In praktischer Hinsicht ist es vorzuziehen, bei der Best. der Acidität der Mehle einen Teil des A. abzufiltrieren und diesen zu titrieren. Die durch eine ev. teilweise Verdunstung des A. beim Filtrieren eintretende geringe Erhöhung der Acidität dürfte gegenüber den Fehlern, welche durch die Ggw. von Mehl in dem dekantierten A. verursacht werden, bedeutungslos sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 207—13.) DÜSTERBEHN.

Léon Ronnet, *Untersuchung von verdorbener Milch*. Trotz Konservierung mit Kaliumbichromat kann es vorkommen, daß Milch schon vor der Unters. verdorben ist. In diesem Falle kann man sich helfen, indem man sie mit Essigsäure koaguliert, das Serum von den Molken trennt und letztere analysiert. Aber auch hiermit kommt man manchmal nicht zum Ziele, da oftmals der Fall eintritt, daß eine quantitative Trennung von Molken und Serum unmöglich ist. Für diesen Fall hat Vf. folgende Methode ausgearbeitet: Man wägt eine Porzellanschale von 500 ccm Fassungsvermögen nebst einem Glasstab oder Porzellanspatel zum Umrühren genau,

beschiedt sie mit 100 g ausgeglühtem Sand und gibt 250 ccm (= P) Milch hinzu, deren D . man vorher bestimmt hat, dampft unter öfterem Rühren ab und trocknet bei 90—95° bis zur Gewichtskonstanz. Das Gesamtgewicht der trockenen M . wird p genannt (Trockenmilch + Sand). Die M . wird grob gepulvert u. im Exsiccator aufbewahrt. Fettbestimmung: 10 g des Pulvers werden mit Ä. erschöpft, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand getrocknet u. gewogen (B). Bestimmung des Gesamtstickstoffs: Verbrennen von 10 g Pulver mit 1 g Hg und 25 ccm H_2SO_4 (66° Bé.), Auflösen des Rückstandes in W ., Destillieren mit Lauge in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 u. Zurücktiteren mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Bezeichnet man mit N die verbrauchten ccm Säure, so ist der $\%$ -Gehalt M der Trockensubstanz an Gesamteiweiß $N \times 0,8946$ unter Zugrundelegung des Faktors 6,39 für Milcheiweiß. Aus B und M läßt sich nun leicht der Gehalt der Milch an Fett und Eiweiß berechnen. P g Milch entsprechen p g Trockensubstanz, oder 1000 g Milch entsprechen $\frac{p \times 1000}{P}$.

Enthalten 100 g Trockensubstanz B g Fett und M g Eiweiß, so enthalten 1000 g Milch $\frac{(B \times p) 10}{P}$ g Fett u. $\frac{(M \times p) 10}{P}$ g Eiweiß. Unter Zugrundelegung der bekannten D . läßt sich leicht die Zus. von 1000 g der ursprünglichen Milch berechnen. Ist die Milch schon geronnen, so daß D . nicht mehr bestimmt werden kann, so setzt man die mittlere D . 1,03 in Rechnung. (Ann. des Falsifications 4. 557—61. November 1911. Reims. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

O. Rammstedt, *Der Schmutzgehalt der Milch*. Vf. bespricht kurz die Best. u. Beurteilung des Milchschnitzes, empfiehlt saubere Viehhaltung und Gewinnung der Milch, ausgedehnte Prüfungen der Milch auf Schmutz bereits beim Produzenten u. hebt hervor, daß viel mehr Gewicht auf die hygienische Beschaffenheit und die hygienischen Untersuchungsverf. gelegt werden müßte als bisher. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2140—42. 10/11. [9/10.] 1911. Dresden.) RÜHLE.

E. Philippe, *Zum Nachweise von Benzoesäure und Salicylsäure in Milch*. Unter Benutzung einer Anregung BREUSTEDTS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1899. 866) schlägt Vf. folgendes Verfahren vor: 100 ccm Milch werden mit 40 ccm FEHLING'scher $CuSO_4$ -Lsg. und 10 ccm n. NaOH versetzt, 150—200 ccm Wasser hinzugefügt und kräftig umgerührt; nach wenigen Minuten wird abfiltriert und das klare Filtrat nach Zusatz von 5 ccm konz. HCl 2—3 mal mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ä. ist dann vorsichtig zu verdunsten und der Rückstand, der bei Ggw. von wenigstens 2 mg beider SS. Neigung zur Krystallisation zeigt, sublimiert. Aus der Krystallform des Sublimats ist fast ausnahmslos zu erkennen, welche S. vorliegt. Zum qualitativen Nachweis von *Salicylsäure* ist die Eisenchloridrk. absolut zuverlässig, auch wenn Sublimation nicht mehr möglich war. Der qualitative Nachweis der *Benzoesäure* ist nicht so einfach (vgl. FISCHER und GRUENERT, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 721; C. 1909. II. 561 und VON DER HEIDE u. JAKOB, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 137; C. 1910. I. 1189). Die Rk. von MOHLER darf als sehr zuverlässig für den Nachweis kleiner Mengen Benzoesäure angesehen werden. VON DER HEIDE und JAKOB (l. c.) führen die Rk. wie folgt aus: der äth. Rückstand wird — vorherige Reinigung mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. scheint bei Milch nicht nötig zu sein — mit 1—3 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Lauge aufgenommen und in einem Reagenzrohre (Vf. zieht einen kleinen Porzellantiegel vor) bei 110—115° eingedampft. Der Rückstand wird mit 5—10 Tropfen konz. H_2SO_4 (Zerst. der Fremdstoffe) und wenig KNO_3 (Nitrierung zu Dinitrobenzoesäure) 10 Minuten lang im Glycerinbade auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit etwa 1 ccm W . aufgenommen, NH_3 im Überschusse zugesetzt, kurz aufgeköcht und

nach dem Abkühlen 1 Tropfen starkes $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zugefügt. Bei Ggw. von Benzoesäure bildet sich ein mehr oder weniger stark gefärbter rotbrauner Ring. Für die Mehrzahl der Fälle dürfte die Rk. nach JONESCU (vgl. VON DER HEIDE u. JAKOB, l. c.) nach vorheriger Sublimierung ausreichen. (Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 377—83. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].)

RÜHLE.

Otto Richter, *Über Berechnungsgrundlagen der Acidbutyrometrie*. Während feststeht, daß bei der Acidbutyrometrie Amylalkohol in das Fett übergeht, sind Unterss. darüber, ob alles Fett abgeschieden oder ein Teil desselben gel. wird, nicht veröffentlicht. Vf. hat nach beiden Richtungen hin Unterss. angestellt, die folgende Schlüsse zulassen: Der Übergang von Amylalkohol in das MilCHFett ist bei Einhaltung der gültigen Versuchsbedingungen bis zu 6% Fett (nach der Milchbutyrometerskala) proportional dem Volumen des MilCHFettes; darüber hinaus ist er unregelmäßig. Bis zu 6% Fettgehalt enthielt das abgeschiedene Fett 2—3 Raum-% Amylalkohol, bei höherem Fettgehalte bis zu 10%. Wahrscheinlich ist das Lösungsvermögen der Butyrometerfüllung für Butyrin beschränkt und vom Amylalkohol, bzgl. dessen Übergang in das MilCHFett abhängig. Vf. empfiehlt, an Stelle von 11 cem Milch 11,25 g zu verwenden, die mittels einer Pipette abgemessen werden können; diese Pipette läßt von einer Milch von der D. 1,031 bei 15° 11,25 g ausfließen. Die Butyrometerskala wird für 8% und für 11,25 g Milch mit einem Raumgehalte von 1,000 cem auf Einguß bei 15° festgelegt. Die Ablesung des Fettes erfolgt bei 54°. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 511—14. November 1911. Leipzig.)

RÜHLE.

L. Lutz, *Wie ist ein Hämoglobin zu analysieren?* Das trockene Hämoglobin bildet dichroitische Blättchen, l. in W. stark verd. Alkalien und verd. NH_3 . Die wss. Lsg. wird durch A., überschüssiges K_2CO_3 und starke Alkalilaugen gefällt. Löst man 0,20 g Hämoglobin in 25 cem. W. und setzt 40 Tropfen HNO_3 hinzu, so entsteht ein flockiger Nd. von der Farbe des Milchkafees und eine klare Fl. Bei Ggw. von gummiartigen Stoffen bildet sich eine trübe M., die sich nicht sofort in Nd. und Fl. trennt. — Versetzt man 1 cem eines fl. Hämoglobins mit 5 cem W. und 5 cem Ä. und schüttelt mehrfach kräftig durch, so erfolgt, wenn es sich um ein sog. Hämokrystallin handelt, Trennung in 2 Schichten, während sich bei den käuflichen fl. Hämoglobinen 3 Schichten, eine untere (Hämoglobinlg.), eine obere (Ä.) und eine mittlere (Magma von entfärbten Blutkörperchen) bilden. Häufig entsteht auch eine sich nur langsam trennende Emulsion. Alle fl. Hämoglobine, welche violetten Schimmer zeigen und alle Hämokrystalline, welche nach der Fällung durch neutralen, ätherhaltigen A. eine alkal. Rk. aufweisen, sind zu verwerfen. — Die quantitative Analyse eines Hämoglobins besteht in folgenden Operationen. — 1. Best. des W. — 2. Best. der Asche. — 3. Erhitzen der Lsg. (eine neutrale Hämoglobinlg. trübt sich beim Erhitzen, jedoch ballt sich die Trübung nicht zusammen und geht auf Zusatz von 1 Tropfen Essigsäure oder HCl wieder in Lsg.). — 4. Best. der Globuline. — 5. Best. der eigentlichen Albumine. — 6. Best. der Albumosen. — 7. Prüfung auf Peptone. — 8. Prüfung auf Nucleoalbuminoide. — 9. Best. des Fe. — 10. Prüfung auf gel. Salze. — 11. Nachweis von getrocknetem Blut. — 12. Nachweis von freiem Alkali. — 13. Best. des Hämatins. — 14. Prüfung auf Methämoglobin. — 15. Spektrophotometrische Bestst. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 132—38. Paris. Ecole sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Waldschmidt, *Über die verschiedenen Methoden, Pepsin und Trypsin quantitativ zu bestimmen, nebst Beschreibung einer einfachen derartigen Methode*. (Vgl. GRÜTZNER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 141. 63; C. 1911. II. 701.) Die

Methode des Vf. stellt eine Modifikation des GRÜTZNERSchen Verf. mit Karminfibrin dar. Vf. färbt das Fibrin in Glycerin, das Spritblau-bläulich (BAYER & Co.) gel. enthält (0,5 g Spritblau-bläulich auf 1000 cem Glycerin) und gewinnt so ein haltbares Präparat. Zum Gebrauch wird das Spritblaufibrin mit W. gewaschen u. in 0,1%ige Sodalg. gebracht. Das blaurote Fibrin wird nun fein zerschnitten u. der Fermentwrkg. ausgesetzt. Zur Best. der verdauten Fibrinmenge, die sich in der mehr oder weniger starken Färbung der umgebenden Fl. zeigte, wurde das GRÜTZNERSche Keilcolorimeter verwendet. — In 0,1% HCl quillt das Spritblaufibrin ähnlich dem gewöhnlichen Fibrin zu einer Gallerte auf u. ist nach Auswaschen mit 0,1% HCl vorzüglich zu Verdauungsverss. mit Pepsin geeignet. Eingang bespricht Vf. die anderen Methoden der Pepsin- und Trypsinbest. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 189—229. 25/11. 1911. Tübingen. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Siegfried Zipser, *Neue Rechenmethoden auf Grund der Beziehungen zwischen Neutralfett, Glycerin und Fettsäuren*. Mittels der genannten Beziehungen gelingt es, aus der SZ. und der VZ. eines Fettes den Gehalt an freien Fettsäuren und die zu erwartende Ausbeute an Glycerin und Gesamtfettsäuren zu berechnen. Die Ableitung und Benutzung der Formeln wird an 3 Beispielen erläutert. (Chem.-Ztg. 35. 1238—40. 7/11. 1911. Bielitz. Dampfseifen-, Glycerin- u. Leinölnfirnisfabrik C. FIEBER & Co.)

RÜHLE.

M. Monhaupt, *Zur Fettbestimmung in Futterstoffen und Saaten*. Geschieht die Extraktion des Fettes durch Digerieren, bezw. Ausschütteln einer gewissen Menge Substanz mit einem genau abgemessenen Volumen des Lösungsmittels, so muß bei größeren Fettgehalten das Volumen des in Lsg. gegangenen Öles bei der Berechnung des prozentischen Fettgehaltes zur Erzielung genauer Werte berücksichtigt werden. Für die erforderliche Korrektur läßt sich unter der Voraussetzung, daß keine Kontraktionserscheinungen in Frage kommen, eine allgemeine Formel aufstellen, die abgeleitet wird. (Chem.-Ztg. 35. 1305. 25/11. 1911.)

RÜHLE.

Eduard Polenske, *Über den Nachweis von Cocosnussfett in Butter- u. Schweineschmalz*. Vf. hat die von EWERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. 1910. 131; C. 1910. I. 2140) u. von FENDLER (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 152; C. 1910. I. 2140) angegebenen Verff. mit dem von ihm veröffentlichten (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 20. 545; C. 1904. I. 905) verglichen. Die bei der Nachprüfung des EWERSschen Verff. erhaltenen Resultate zeigen, daß die von EWERS bei reiner Butter als konstant angenommene „Differenz“ 10—12 bei mehreren Butterproben mit höheren und niedrigeren Verseifungs- und REICHERT-MEISSEL-Zahlen, als sie EWERS vorlagen, ganz erheblich über- und unterschritten worden ist. Nach dem FENDLERSchen Verf. würde ein Zusatz von 10% Kokosfett zur Butter nicht immer nachweisbar sein u. andererseits unzweifelhaft reine Butter unter Umständen eines solchen Zusatzes verdächtig erscheinen. Auch das Verf. B von FENDLER gab bei der Nachprüfung von Herbstbutter der beiden bekannten Molkereien Brehna bei Halle und Magdeburg weit größere Mengen an Esterdestillat als 6,1 cem, wie sie FENDLER für reine Butter als oberste Grenze angibt. Vf. schließt aus den Verss., daß die beiden FENDLERSchen Verff., ebenso wie das EWERSche Verfahren als sicherer Nachweis von Cocosfett in Butter nicht angesehen werden können. — Seit der Veröffentlichung des Polenskeverf. haben sich zwar bei diesem vereinzelte Mängel herausgestellt; jedoch hat es sich sonst als durchaus brauchbar erwiesen.

Hinsichtlich des leicht zu erbringenden Nachweises eines Zusatzes von Cocosfett zu Schweineschmalz verweist Vf. auf seine oben zitierte Arbeit, besonders auf die dort aufgestellte Tabelle E., und kommt zu dem Schlusse, daß sein Verf. zum Nach-

weis von Cocosfett in Butter- und Schweineschnalzl sicherere Ergebnisse liefert, als die Verff. von EWERS und FENDLER, und daß ihm ein nicht unwesentlicher Anteil an dem seit seiner Veröffentlichung beobachteten Rückgänge der Butterfälschungen mit Palmenfetten nicht abzuspochen sein dürfte. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 402—14. Novemb. [Februar] 1911. Berlin.) PROSKAUER.

Ferdinand Repiton, *Bestimmung der Säuren des Weines. Untersuchungen über die verschiedenen Indicatoren.* (Vgl. *Moniteur scient.* [5] 1. I. 379; C. 1911. II. 305.) Vf. hat 10 synthetische u. 10 Pflanzenfarbstoffe auf ihre Brauchbarkeit zur Säuretitration beim Weine untersucht und empfiehlt auf Grund seiner Unterss. Phenolphthalein und Fluorescein. Man löst 7 g Phenolphthalein kalt in 90 cem neutralisiertem A. (95°), andererseits 1,2 g Fluorescein in 100 cem neutralisiertem A. (95°). Zur Best. der S. versetzt man 5 cem des klaren, event. filtrierten Weines in einem breiten Becherglase mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und 3 Tropfen Fluoresceinlsg. Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden, Zugabe von 5 cem abgekochtem und wieder erkaltetem, destilliertem W. Die Temp. der Fl. geht dadurch auf ca. 50° zurück; sofort titrieren mit $\frac{1}{20}$ -n. KOH oder NaOH. Verbrauchte cem Lauge $\times 0,49$ = Gesamtsäure in 1 l Wein berechnet als H_2SO_4 . (Ann. des Falsifications 4. 578—80. November 1911. Valence-sur-Rhône.) GRIMME.

A. Domergue, *Wertbestimmung des Senfmehes.* Vf. verwendet bei der Dest. des Senfmehes einen Rundkolben von 250—300 cem Rauminhalt, auf dessen kurzen Hals die entsprechend gebogene Kühlerröhre nach Art einer Kappe aufgeschliffen ist, so daß Kork und Gummi bei der Dest. völlig vermieden werden. Die Dest. wird nach Vorschrift des Codex durchgeführt. — Der App. ist im Text durch eine Figur erläutert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 494—96. 1/12. 1911.)

DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Pyroanalyse der Drogen II.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 338; C. 1011. II. 797.) Vf. teilt in derselben Weise wie früher die Ergebnisse der pyroanalytischen Unters. einer weiteren Anzahl von Drogen mit. (Ber. Dtsch. Ges. 21. 525—36. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Rothéa, *Ein zwischen dem wahren und acetolöslichen Eiweiß liegendes Harn-eiweiß.* Der Harn eines an Urämie erkrankten Unteroffiziers enthielt pro 24 Stdn. zwischen 3,60 und 6 g Eiweiß, welches in seinen Eigenschaften ein Zwischenglied zwischen dem wirklichen, pathologischen u. dem PATEINSchen acetolöslichen Eiweiß bildete, dem letzteren aber ähnlicher war, als dem ersteren. Der filtrierte Harn schied in der Siedehitze in Ggw. eines Tropfens verd. Essigsäure keinen Nd. ab. Die beim Kochen des filtrierten Harns entstehende, reichliche Fällung war in einigen Tropfen verd. Essigsäure unl. u. erst in einem geringen Überschuß dieser S. (10—12 Tropfen pro 10 cem Harn) l. Konz. HNO_3 rief erst in geringem Überschuß einen beständigen Nd. hervor. Das Citropikrinsäurereagens lieferte einen voluminösen Nd. Beim Überschichten von konz. HNO_3 mit dem erwähnten Harn entstand an der Berührungsstelle der beiden Fl. eine reichliche Fällung. Der in Essigsäure gel. Eiweißniederschlag erschien in der Siedehitze auf Zusatz eines geringen Überschusses von HNO_3 von neuem. Der mit Na_2SO_4 gesättigte Harn schied auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in der Siedehitze einen reichlichen Nd. ab. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 146—47. Grenoble.) DÜSTERB.

J. Amann, *Mikrochemischer Nachweis von verdaulicher Cellulose in Fäkalien.* Vf. empfiehlt als Reagens eine verd. Chlorzinkjodlsg., welche in folgendem Ver-

hältnis anzufertigen ist: ZnCl_2 , 10,0 g, KJ 2,5 g, Jod (0,25 g), W. 10,0 g. Man bringt etwas der zu untersuchenden M. auf ein Deckglas, entweder naturell oder nach dem Zentrifugieren mit W., befeuchtet mit dem Reagens und betrachtet die auftretenden Färbungen. Nichtverdauliche Cellulose färbt sich gelb, braun oder überhaupt nicht, verdauliche Cellulose färbt sich violett, Stärke u. Amylobakterien blau. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 697—700. 2/12. 1911. Lausanne.) GRIMME.

Fedor Felsen, *Wettrechtheitsprüfungen von Indigo*. Replik gegen KIND (Färber-Ztg. 22. 400; C. 1911. II. 1888.) Das Hauptergebnis der Verss. des Vfs. war die Bestätigung der Tatsache, daß Indigo auch bei längerem Gebrauch blau bleibt, während die Schwefelfarbstoffe nach längerer Zeit zu unansehnlichen Tönen verschießen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 10. 300—1. 1/11. 1911.) HÖHN.

A. W. van der Haar, *Bestimmung von Hydrastin in Hydrastisextrakt*. Man vermischt 5 oder 10 g Extrakt mit 20 ccm W., dampft auf 10—11 g ein, fügt 4 ccm verd. HCl, hinzu, läßt erkalten, füllt mit W. auf 20 g auf, schüttelt mit 1 g Talcum und filtriert. Man versetzt 10 g des Filtrats mit 7 ccm NH_3 und 25 ccm Ä., schüttelt 2 Min. lang, fügt 25 ccm PAe. (Kp. 60—80°) hinzu, schüttelt $\frac{1}{2}$ Min., fügt 2 g Tragantpulver hinzu und schüttelt nochmals kräftig, bis die Fl. klar geworden ist. Man füllt auf 100 ccm auf, filtriert, versetzt 40 ccm des Filtrats mit 5 ccm PAe., dampft auf 10 ccm ein, läßt den Rückstand 24 Std. an einem kühlen Ort stehen, gießt den PAe. ab, wäscht die Krystalle mit 2 ccm PAe. nach, trocknet sie auf dem Wasserbade und wägt. (Pharmaceutisch Weekblad 48. 1302—7. 2/12. 1911. Utrecht.) HENLE.

Utescher, *Analyse von Knallquecksilberzündsätzen*. Zur Analyse der sehr geräuchlichen Mischung von Knallquecksilber, Schwefelnatrium, Kaliumchlorat und Glas kocht man 1 g des Zündsatzes mit 100 ccm W. und 5 ccm verd. H_2SO_4 (1:5) und fällt mit H_2S ; im Filtrat bestimmt man das teilweise reduzierte KClO_3 durch Eindampfen und Abrauchen als K_2SO_4 . Den Rückstand behandelt man mit konz. HCl und Weinsäure, dann noch konz. HNO_3 , filtriert vom Glas und trennt im Filtrat Hg und Sb elektrolytisch oder nach nochmaliger Fällung mit H_2S durch Schwefelammonium. — Enthält ein Zündsatz organische Nitrokörper, so zieht man diese gleich zu Anfang mit geeigneten Lösungsmitteln aus. Schwarzpulver ermittelt man durch Extraktion des Schwefels mit CS_2 . (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 402—3. 1/11. 1911. Spandau.) HÖHN.

Technische Chemie.

Ed. Bonjean, *Die öffentliche Wasserversorgung. — Allgemeine Beobachtungen über ihre epidemiologische Rolle. — Ihre Auswahl. — Gegenwärtiger Stand der Wassereinigung*. Vf. berichtet über die staatliche Überwachung der Trinkwasseranlagen, die Verbreitung von Epidemien, insbesondere von Typhus, durch verunreinigtes Trinkwasser, die Auswahl des zum Trinkwasser bestimmten W., über seine Fassung, Reinigung und Weiterleitung. Er erörtert ferner den Gehalt des W. an Mineralstoffen, die bakteriologischen Verhältnisse, die geologischen u. örtlichen Einflüsse u. verbreitet sich sodann über die Auswahl des W., seine Reinigung u. die erforderlichen Garantien für eine stattgefundenene wirksame Reinigung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 168—75. 224—33.) DÜSTERBEHN.

C. Richard Böhm, *Die technische Verwendung der Zirkonerde*. Kurze Besprechung der Verwendungsmöglichkeiten. (Chem.-Ztg. **35**. 1261—62. 14/11. 1911.)

HÖHN.

W. Rodenhauser, *Elektrostahl und seine Gewinnung*. (Vortrag vor dem Bezirksverein Sachsen-Thüringen in Freiberg.) (Vgl. RODENHAUSER u. SCHÖNAWA, Elektrische Öfen in der Eisenindustrie, Leipzig bei OSKAR LEINER.) Vf. bespricht die Strompreise, beschreibt die Lichtbogenöfen und die Induktionsöfen, diskutiert die Vorteile des elektrischen Ofens gegenüber älteren Schmelzeinrichtungen, bespricht die Anwendungsgebiete elektrischer Öfen, die Eigenschaften und die Verwendbarkeit des Elektrostahls. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 2289—2302. 1/12. [25/8.] 1911.)

GROSCHUFF.

F. Rothenbach, *Zur Weinessigfrage*. Anknüpfend an KIPPENBERGERS Darlegungen (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 2006; C. **1911**. II. 1653), führt Vf. des näheren aus, daß für Deutschland, ganz abgesehen von einem alten Handelsgebrauch, der keinen Weinessig aus 100% Wein kennt, die Herst. von Weinessig aus reinem Weine vom technischen Standpunkte aus eine Unmöglichkeit ist. (Dtsch. Essigind. **15**. 373—74. 24/11. 1911.)

RÜHLE.

F. L. Dunlap und **L. O. Gilbert**, *Die Synthese von Fetten mittels Enzymen*. Vf. hat Verss. mit dem Enzym der Ricinussamen angestellt. Glycerin, Ölsäure, Leinsamen und ölfreier Ricinussamen werden in fein pulverisierter Form zu einer Emulsion verrieben und in verschiedene Flaschen gefüllt. In einer Portion wird die S. sofort bestimmt, in den anderen Proben im Verlaufe der folgenden Tage. Zu Vergleichsverss. werden die gleichen Mengen benutzt unter Verwendung von Leinsamen an Stelle des Ricinussamens. Die S. wird durch Behandeln der Emulsion mit Ä. und Titration mit alkoh. Pottasche bestimmt. Bei den das Enzym enthaltenden Proben tritt eine stetige Abnahme des Säuregehaltes ein, während bei den Vergleichsverss. eine genügende Konstanz vorhanden ist. Das Ergebnis der Fettsynthese mittels des Enzyms des Ricinussamens ist quantitativ studiert. 5 g Ricinussamen (ölfrei), 5 g Leinsamen, 25,5 g Glycerin und 16,7 g Ölsäure sind angewandt. Bei den Vergleichsverss. sind 10 g Leinsamen benutzt. Das Resultat ist folgendes: Vergleichsverss.: mg Ölsäure in 1 g Gemisch, am 1. 315,5 mg, am 4. 315,7 mg, am 8. 315,5 mg, am 11. Tage 314,9 mg. Versuch mit Enzym: am 1. 337,3 mg, am 2. 322,0 mg, am 3. 320,2 mg, am 6. 311,6 mg, am 9. 290,5 mg, am 11. Tage 248,6 mg. Somit sind innerhalb 11 Tagen 26% der gesamten Ölsäure zur B. von Fett verbraucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1787—91. November. [1/9.] 1911. Washington D. C. Bureau of Chem. Dept. of Agriculture.)

STEINHORST.

Franz Erban, *Die Anwendung der Photochemie im Gebiete der Färberei und Druckerei*. Sammelreferat. (Chem.-Ztg. **35**. 1253—54. 11/11. 1911. Wien.)

HÖHN.

S. Ferenczi, *Papier und Hygiene*. Vortrag über die Verwendung von Papier zur Verpackung und Präparierung von Nahrungsmitteln, ferner für Hautpflege, Kleidung, Wohnung u. Krankenpflege. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 2240—43. 24/11. [2/9.*] 1911.)

HÖHN.

E. Baroni, *Durchsichtige Cellulose oder Kunstseide in dünnen Blättchen*. (Vgl. C. **1911**. II. 1055.) Vf. gibt Untersuchungsdaten betreffs Elastizität, Festigkeit und Wasserdurchlässigkeit nebst Angaben über Empfindlichkeit gegen Chemikalien der Celluloseprodd. Gaudafil und Aseptafil. (Boll. Chim. Farm. **50**. 767—72. Oktober 1911.)

GRIMME.

R. Lienhart, *Die Ausbeutungsprodukte der Seekiefer (Pinus Pinaster Soland)*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die Verwendung des Holzes, sowie die Gewinnung der verschiedenen Nutzungsprodd., so des Rohterpentins (gemme), des Fichtenharzes, Schellharzes, weißen und schwarzen Peches und des Terpentinöles. Mit 2 Abbildungen im Text. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 161—68. Nancy.)
DÜSTERREHN.

O. Mohr, *Spiritusbeleuchtungstechnik*. Vortrag über Fortschritte auf diesem Gebiet vor dem Verein deutscher Chemiker in Stettin. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2385—91. 15/12. [3/11.] 1911.)
BLOCH.

M. Neumann, *Einiges über brisante Sprengstoffe*. Zusammenfassender Vortrag mit besonderer Berücksichtigung der Prüfungsmethoden. — Neu beobachtet wurde, daß die Wrkg. von *Trinitrotoluol* auf Eisen durch einen Hohlraum im Sprengkörper, und zwar in der dem zu sprengenden Gegenstand zugekehrten Seite, verdreifacht bis verfünffacht wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2233—40. 24/11. [24/9.]* 1911. Wittenberg.)
HÖHN.

J. Newton Friend und William Davison, *Zusammensetzung einer gefälschten Silbermünze*. Ein falsches Florinstück enthielt 53,40% Al, 46,38% Sb, sowie Spuren von Pb, As und Fe. (Chem. News 104. 190. 20/10. 1911. Darlington. Technical College.)
FRANZ.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 242144 vom 25/4. 1909. [23/12. 1911].

Karl Gilg, Groß-Lichterfelde bei Berlin, *Verfahren zur Herstellung alkohol- armer Getränke durch Gärung unter Entwicklung von Kohlensäure*, dadurch gekennzeichnet, daß zuckerhaltige Lsgg. direkt mit Nektarien führenden Blüten vermischt und die darin enthaltenen Hefearten durch kurze Zeit andauernde Luftzuführung zu der Fl. zunächst zur Entw. gebracht werden, worauf die eigentliche Gärung der Fl. unter vollkommenem Abschluß der Luft und unter entsprechendem Druck bewirkt wird.

Kl. 8h. Nr. 242370 vom 6/2. 1910. [6/1. 1912].

Georges Forel, Lyon (Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder*. Es wird auf ein Gewebe Lack aufgetragen und dann das Gewebe mit einem Fließ, das aus pflanzlichen oder tierischen Fasern besteht, mit Hilfe eines das Fließ durchdringenden Bindemittels zusammengewalzt.

Kl. 8i. Nr. 242296 vom 2/4. 1910. [3/1. 1912].

(Zusatz-Pat. zu Nr. 240037 vom 12/3. 1910; C. 1911. II. 1563.)

Richard Müller, Eilenburg, *Verfahren zum Bleichen von Faserstoffen, z. B. von roher Baumwolle*. Es wurde gefunden, daß man statt gasförmigen Sauerstoffs auch den chemisch gebundenen Sauerstoff des Mangansuperoxyds verwenden kann. Man setzt zu diesem Zweck das Superoxyd der Flotte zu oder leitet diese außerhalb des eigentlichen Bleichapp. durch Zirkulation an der genannten Manganverb. vorbei.

Kl. 8m. Nr. 242214 vom 22/3. 1910. [27/12. 1911].

Olav Berg und Max Imhoff, Paterson (V. St. A.), *Verfahren zur Erhöhung*

der Festigkeit zinnbeschwerter Seide. Es wird die Seide mit einer Lsg. behandelt, welche Hydroxylamin oder dessen Salze enthält.

Kl. 12a. Nr. 242562 vom 13/2. 1908. [12/1. 1912].

F. Walther Ilges, Köln-Bayenthal, *Verfahren zur ununterbrochenen, fraktionierten Trennung von Flüssigkeitsgemischen*, unter Verwendung mehrerer Destilliersäulen, von denen jede mit zwei Rektifiziersäulen verbunden ist. Es wird aus jedem in den einzelnen Destilliersäulen gebildeten Vorlauf in den beiden zugehörigen Rektifiziersäulen die Hauptmenge einer Fraktion unter Abscheidung eines weiteren, die flüchtigeren Bestandteile enthaltenden Vorlaufs als reines Endprod. gewonnen. Hierbei wird ein kleiner Teil der betreffenden Fraktion zusammen mit dem die höher sd. Bestandteile des Rohgemisches enthaltenden Nachlauf zur nächsten Destilliersäule zwecks Abtrennung des die nächst höhere Fraktion enthaltenden Vorlaufs geleitet, während der beim Rektifizieren einer Fraktion daraus abgeschiedene Rest zusammen mit einem Teil der nächstfolgenden Fraktion ununterbrochen aus der zweiten Rektifiziersäule eines Rektifiziersäulenpaares in die Rektifiziersäule der zuerst gewonnenen Fraktion zurückgeleitet und dort zusammen mit dem Rohgemisch, aus welchem diese erste Fraktion ausgeschieden werden soll, einer nochmaligen Rektifikation unterworfen wird.

Kl. 12h. Nr. 242210 vom 11/2. 1911. [3/1. 1912].

Dynamit-Aktien-Gesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Flammenbogen*, wobei die zu behandelnden Gase unter Druck und absatzweise einem Reaktionsgefäß zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß jedesmal eine bestimmte Menge der zu behandelnden komprimierten Gase in dem Reaktionsgefäß unter luftdichtem Abschluß durch den Lichtbogen so lange erhitzt wird, bis der Maximaldruck erreicht ist, worauf das Reaktionsgemisch plötzlich unter Abreibung des Lichtbogens zur explosionsartigen Expansion gebracht wird und sich fast augenblicklich sehr lebhaft abkühlt. Das Verf. ist besonders zur Gewinnung von *Stickoxydgasen* aus einem Luftgemisch bestimmt.

Kl. 12i. Nr. 241894 vom 3/12. 1910. [18/12. 1911].

Olga Niedenführ, geb. Chotko, Charlottenburg, *Einrichtung zur Erhöhung der Kammerleistung bei Schwefelsäurebleikammern unter Anwendung von in den Kammern vorgesehenen Scheidewänden*. In den Kammern werden beliebig auswechselbare und einsetzbare Scheidewände untergebracht. Solche Scheidewände können als nur mit verhältnismäßig wenig Durchlaßöffnungen versehene Wand sich über den ganzen Kammerquerschnitt erstrecken, als auch größere tür- oder fensterartige Einschnitte besitzen. Die Scheidewände bestehen zweckmäßig aus Eisenkonstruktionen, die in bekannter Weise mit Bleiplatten belegt sind. Es ist ferner möglich, die Kammer aus mehreren Einzelementen aufzubauen und ihr dadurch beliebige Gestalt zu geben, und es wird andererseits die Möglichkeit geschaffen, die Kammer als solche transportieren zu können. Die einzelnen Elemente bestehen aus einem Eisengerüst für die Seitenwände und einem entsprechenden Gerüst für die Scheidewände.

Kl. 12i. Nr. 241929 vom 15/6. 1910. [16/12. 1911].

George Francois Jaubert, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Wasserstoff*. Das Verf. besteht darin, im geschlossenen Gefäß und in Ggw. von Wasserdampf ein Gemisch zu entzünden, das aus einem Überschuß an Brennstoffmaterial (Metall, Metalloid oder Legierungen) und einem Oxydations- oder Ver-

brennungsmittel besteht, das die Verbrennung im geschlossenen Gefäß und in Ggw. von Wasserdampf unterhält. Der Wasserdampf kann aus dem Gemisch selbst entwickelt werden, indem man diesem Hydrate, d. h. beliebige wasserhaltige Körper beimischt, die also in der Wärme unter Entw. von Wasserdampf sich zersetzen, wie z. B. gelöschter Kalk, Alkoholate, Kohlenhydrate oder auch einfach W. Der Wasserdampf kann aber auch völlig oder zum Teil von außen her zugeführt u. völlig oder zum Teil außen durch beliebige Mittel erzeugt werden, insbesondere unter Ausnutzung der Reaktionswärme des Gemisches zur Verdampfung des W. in einem Kessel in gleicher Weise, wie dies bei gewöhnlichem Brennmaterial geschieht. Als Beispiele sind Gemische angeführt von Eisenpulver, gelöschtem Kalk und Kaliumperchlorat, ferner von Ferrosilicium mit 75% Silicium, Bleiglätte und Natronkalk, sowie eine Mischung von Ferrosilicium, Eisenpulver, Weizenmehl, Kalk und Kaliumchlorat.

Kl. 12i. Nr. 241991 vom 8/9. 1910. [19/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237449 vom 18/9. 1909; C. 1911. II. 651.)

Hermann Schulze, Bernburg, *Verfahren zur Darstellung von festem Alkali-hydrosulfit*. Es wird bei Anwendung einer neben *Magnesiumhydrosulfit* noch ein Schwermetallsalz enthaltenden Lsg. Kochsalz, bezw. Chlorkalium in einer solchen molekularen Menge zugesetzt, die dem vorhandenem Metallsalze und der Hälfte des vorhandenen Magnesiumsalzes äquivalent ist. Nach Eintragen des Kochsalzes wird die Lsg. etwa 6 Stdn. stehen gelassen; es scheidet sich inzwischen das vorhandene Schwermetall als ein Doppelsalz in sandiger Form aus der Lsg. aus. Die abgenutzte klare Lsg. von dem Doppelsalz wird wiederum etwa 12 Stdn. unter Abkühlung stehen gelassen. Aus der Fl. scheidet sich das technisch reine *Natriumhydrosulfit* aus.

Kl. 12i. Nr. 242288 vom 4/4. 1908. [4/1. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffdioxyd aus Gasgemischen, die geringe Mengen davon enthalten, in fester Form*. Es wurde gefunden, daß man die höheren *Stickoxyde* hauptsächlich in Form von *Stickstoffdioxyd* (N_2O_4 , bezw. NO_2) aus solchen Gemischen in vorteilhafter Weise u. in guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man die Gasgemische nach vorheriger Kompression und Entfernung der Kompressionswärme adiabatisch expandieren läßt. Bei der hierbei erfolgenden Abkühlung scheiden sich die höheren *Stickoxyde* in fester Form ab. Es genügen hierfür bereits verhältnismäßig geringe Kältegrade, z. B. schon Temp. von etwa -80° . Zweckmäßig wird die bei der Expansion verfügbar werdende Energie zu Arbeitsleistungen verwertet und ferner die Expansionskälte zur Kühlung der komprimierten Gase nutzbar gemacht. Die bei dem Verf. erzeugte Kälte kann auch zum Teil dazu benutzt werden, das zur Gewinnung der *stickoxydhaltigen* Gemenge dienende Gasgemisch behufs Entwässerung desselben abzukühlen.

Kl. 12i. Nr. 242324 vom 23/1. 1909. [11/1. 1912].

M. Schlaugk, Hannover, *Verfahren zum Haltbarmachen von wässerigen Wasserstoffsperoxydlösungen*, gekennzeichnet durch den Zusatz kleiner Mengen von p-Acetylamidophenol. Es wurde gefunden, daß man durch Zusatz von p-Acetylamidophenol die Haltbarkeit von *Wasserstoffsperoxydlsgg.* steigern kann.

Kl. 12i. Nr. 242014 vom 3/7. 1910. [19/12. 1911].

Le nitrogène société anonyme, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Alkali- und Erdalkalinitraten aus Salpetersäure und Chloriden*. Die Salpetersäuren von

schwachen Konzentrationen (unter 35% NO_3H) ergeben gute Resultate u. die Umsetzung ist um so vollständiger, je niedriger die Operationstemperatur ist und je länger man die Salpetersäure auf einer gewissen Konzentration hält, solange nämlich als die Ausscheidung der Salzsäure dauert; praktisch erzielt man dies dadurch, daß man die Prodd. während der Rk. vorsichtig erwärmt, u. zwar möglichst unter einem niedrigeren als dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck. Ein Teil der Salpetersäure entweicht als freie Salpetersäure oder in Form von NO_2 , N_2O_5 , NO , NOCl . In beiden Fällen sind diese Prodd. mit einem Überschuß an Salzsäure u. W. gemischt. Zur Nutzbarmachung werden die Dämpfe mit oder ohne Luft- oder Sauerstoffzufuhr in einen oder mehrere Apparate, welche festes Chlorid enthalten, geleitet.

Kl. 12₁. Nr. 242074 vom 1/7. 1910. [22/12. 1911].

Emil Passburg, Berlin, *Verfahren zur Gipsausscheidung aus Salzsole und ähnlichen Lösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die vom Gips zu befreiende Lsg. auf eine Temp. erhitzt, bei der eine Übersättigung der Lsg. mit Gips eintritt, u. sie schnell von der Heizfläche in Absetzbehälter fortführt, bevor eine Aufhebung der Übersättigung, d. h. ein Ausfallen des Gipses, stattfinden kann. Nach der Entfernung von der Heizfläche gibt man der Gipslsg. in größeren Behältern, die ev. mit Anregekrystallen, Reisern u. dgl. gefüllt sind, Zeit, ihre Übersättigung aufzuheben u. den Gips auszuschcheiden.

Kl. 12_m. Nr. 242243 vom 31/12. 1909. [2/1. 1912].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Bariumnitrat*, gekennzeichnet durch doppelte Umsetzung von Bariumcarbonat mit Kalksalpeter in der Schmelze. Wird *Kalksalpeter* geschmolzen u. in die Schmelze gepulvertes sulfidhaltiges Bariumcarbonat eingetragen, so findet eine Umsetzung unter Aufschäumen statt unter Bildung von *Bariumnitrat* und Calciumcarbonat. Das Calciumnitrat vermag durch Zersetzung der Bariumsulfide den Schwefelwasserstoff freizumachen, der als Gas entweicht. Es bilden sich basische Nitrate, die der Schmelze eine leicht alkal. Rk. geben; beim Aufnehmen mit W. zersetzen sich diese unter Abscheidung von Kalkhydrat, u. es entsteht das neutrale Bariumnitrat.

Kl. 12_o. Nr. 241822 vom 13/5. 1909. [14/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von reinem β -Anthrachinonylharnstoffchlorid*, darin bestehend, daß man Phosgen auf β -Aminoanthrachinon oder salzsaures β -Aminoanthrachinon so lange bei gewöhnlicher Temp. oder in der Wärme bis zu Temp. von etwa 120° einwirken läßt, bis keine wesentlichen Mengen von β -Aminoanthrachinon bzw. dessen salzsaurem Salz mehr nachweisbar sind. Das erhaltene β -Anthrachinonylharnstoffchlorid ist eine grauweiße M. u. bildet mit Anilin auf Wolle u. Baumwolle aus der Küpe rein gelb färbenden β -Anthrachinonylphenylharnstoff.

Kl. 12_o. Nr. 242215 vom 23/4. 1910. [28/12. 1911].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung organischer Schwefelverbindungen*. Es wurde gefunden, daß man organische Verbb. schwefeln kann, wenn man sie in hochsd. SS., wie z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, gegebenenfalls in geeigneter Verdünnung, mit Schwefel und mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren erhitzt. Nach diesem Verf. werden manchmal dieselben, in vielen Fällen aber andere Schwefelverbb. erhalten als nach den bekannten Schwefelungsverf. Sind die entstehenden Schwefelverbb. leicht sulfurierbar, so nehmen

sie bei Anwendung von Schwefelsäure höherer Konzentration bei der Schwefelung auch Sulfogruppen auf. — Beim Erhitzen von *1-Aminoanthrachinon* mit Schwefel, konz. Schwefelsäure u. Jod auf 220° entsteht ein in W. unl. Prod.; daneben bildet sich wenig einer wasserlöslichen roten Substanz, wahrscheinlich die Sulfosäure eines roten Farbstoffes, der Wolle lebhaft ziegelrot bis braunrot anfärbt. Das Hauptprod. ist anscheinend identisch mit dem aus *1-Aminoanthrachinon* u. Schwefel in Ggw. von Jod ohne Schwefelsäure bei 260° entstehenden Körper. Er ist ein Küpenfarbstoff, der Baumwolle in grauen bis schwarzen Tönen färbt u. auch von Wolle als Pigmentfarbstoff aufgenommen wird. — Aus *Phenanthrenchinon* erhält man beim Erhitzen mit Schwefel und konz. Schwefelsäure, je nach deren Stärke einen l. Wollfarbstoff oder einen in W. unl. Küpenfarbstoff. — Aus *Anthrachinon* entsteht als Hauptprod. ein Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Küpe hellgrau bis hellbraun anfärbt. — *Anilin* liefert beim Erhitzen mit Schwefel, 82%ig. Schwefelsäure u. etwas Jod einen in W., Alkalien u. SS. unl. Körper, mit 70%ig. Schwefelsäure einen braunen Schwefelfarbstoff. — Das aus *Sulfamilsäure*, Schwefel, 82%ig. Schwefelsäure u. etwas Jod oder Quecksilbersulfat dargestellte Prod. färbt Baumwolle aus der Küpe oder aus Schwefelnatriumlsg. in graublauen bis schwarzen Tönen. — Der Küpenfarbstoff aus α -*Naphthionsäure*, Schwefel u. 76%ig. Schwefelsäure färbt Baumwolle in braunen bis schwarzen Tönen.

Kl. 12^o. Nr. 242216 vom 21/12. 1909. [28/12. 1911].

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Guanidinsalzen aus Dicyandiamidin* oder Dicyandiamidinsalzen unter Verwendung von Druck, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial in einem geschlossenen Gefäße bei geeigneter Temp. und unter einem den Eigenschaften des Ausgangsmaterials angepaßten, den Atmosphärendruck übersteigenden Drucke mit W. behandelt wird. Es kann die Ggw. von unorganischen, nicht-oxydierenden Stoffen, die in die Guanidingruppe selbst nicht eingehen oder nach der Rk. in dem gebildeten Prod. nicht wiederzufinden sind, z. B. BaCl₂, eine vorteilhafte Einw. auf die Rk. ausüben. Beim Erhitzen einer 4%ig. Dicyandiamidin-nitratlsg. auf 165° erzielt man eine Ausbeute von 98,2% der Theorie an *Guanidin-nitrat*.

Kl. 12^o. Nr. 242289 vom 15/7. 1910. [2/1. 1912].

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, *Verfahren zur Abscheidung von Celluloseestern aus Lösungen, insbesondere aus rohen Esterifizierungsgemischen*. Das Fällungsvermögen des Äthyläthers für *Celluloseester* übertrifft das aller anderen bekannten Fällmittel. Äthyläther mischt sich leicht mit Eg., Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und allen anderen als Verdünnungs-, bezw. Lösungsmittel für die Esterifizierung vorgeschlagenen Fll. Der abgeschiedene Celluloseester läßt sich durch Ä. mit Leichtigkeit auswaschen und dann trocknen. Das in Gegenwart kleiner Mengen freier Schwefelsäure hergestellte Celluloseacetat läßt sich durch einfaches Auswaschen mit Äther bis zu einem Grade von Schwefelsäure befreien, der bei anderen bekannten Fällungsverff. sich nicht erreichen läßt.

Kl. 12^o. Nr. 242421 vom 22/2. 1910. [6/1. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Santalol- und eines Mentholäthers*. Läßt man *Chlormethyläther* auf *Santalol* oder *Menthol* oder auf die Alkalisalze dieser Alkohole einwirken — im ersteren Falle ist die Ggw. von Kondensationsmitteln erforderlich —, so gelangt man zu therapeutisch wertvollen Santalol- oder Mentholäthern. — *Methoxymethyl-*

santalol, $C_{15}H_{22}OCH_2 \cdot OCH_3$, stellt eine farblose Fl. dar, Kp.₄ 152—158°, in W. unl. und in organischen Lösungsmitteln l. Durch Erwärmen mit Mineralsäuren, besonders in alkoh. Lsg. spaltet die Verb. Formaldehyd ab. — *Methoxymethylmenthol*, $C_{10}H_{16}OCH_2 \cdot OCH_3$, Kp.₇ 100—102°, ist in W. unl., in organischen Lösungsmitteln l. und spaltet mit Mineralsäuren Formaldehyd ab. Das Methoxymethylmenthol wird durch Alkali nicht gespalten und übt deshalb auf die Schleimhäute keinen Mentholreiz aus.

Kl. 12 o. Nr. 242422 vom 23/3. 1910. [6/1. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Glycerinphosphorsäure*. Die Veresterung des Glycerins verläuft besonders günstig, wenn man statt der fertigen Phosphorsäure phosphorsaure Salze anwendet und aus diesen mittels saurer Agenzien (freier S. oder saurer Salze) die Phosphorsäure in Freiheit setzt, ohne zuvor die durch Umlagerung entstehenden unl. Salze abzuschneiden. Dabei ist es gleichgültig, ob man zunächst die phosphorsauren Salze mit dem Glycerin mischt und dann erst das saure Agens zugibt, oder ob man zuerst die zur Verdrängung der Phosphorsäure geeignete S., bezw. das saure Salz mit dem Phosphat mischt und dann erst das Glycerin hinzufügt, oder ob man schließlich das saure Agens dem Glycerin vorsichtig zugibt u. in dieses Gemisch, bezw. diese Lsg. nun das Phosphat einträgt. Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Mischung wird dann unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erhitzt, bis Stillstand in der Esterbildung eingetreten ist. Zur Reinigung führt man die *Glycerinphosphorsäure* zweckmäßig in das Barytsalz über, aus dem dann die reine S. wieder freigemacht wird, z. B. durch Schwefelsäure. Andere glycerinphosphorsaure Salze kann man direkt durch Wechselsers. aus dem Barytsalz gewinnen.

Kl. 12 o. Nr. 242461 vom 10/8. 1909. [6/1. 1912].

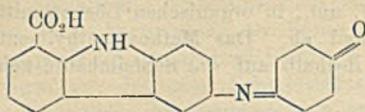
(Zus.-Pat. zu Nr. 232780 vom 17/7. 1908; C. 1911. I. 1090.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 3-Oxy-(1)-thionaphthens und seiner Substitutionsprodukte*. Wie das Indoxyl kann man auch das *Oxythionaphthen*, bezw. dessen Derivate durch Behandlung mit *Phosgen* in luftbeständige Verbh. überführen. Die so erhältlichen Kohlensäurederivate der Oxythionaphthenreihe sollen zur Darst. weiterer Oxythionaphthenabkömmlinge, sowie zur Darst. von Küpenfarbstoffen Verwendung finden. — Das Kohlensäurederivat des 3-Oxy-(1)-thionaphthens bildet glänzende, schwach rötlich gefärbte Blättchen, F. 123—125°, in A. swl., leicht dagegen in Bzl. oder Nitrobenzol l. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure besitzt eine schmutzig braungelbe Farbe. Die Verb. ist völlig chlorfrei und luftbeständig.

Kl. 12 p. Nr. 241899 vom 8/11. 1910. [15/12. 1911].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung indophenolartiger Kondensationsprodukte und deren Leukoderivate aus Carbazolcarbonsäure*. Wenn man bei gewöhnlicher Temp. Kohlensäure über Carbazolkali leitet, so entsteht eine Carbaminsäure, die jedoch sehr unbeständig ist. Die Lsg. des Natriumsalzes trübt sich schon nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen und spaltet Carbazol ab, analog der Diphenylcarbaminsäure. Bei höherer Temp. tritt aber in der wasserfreien Schmelze eine Wanderung der Carboxylgruppe ein. Die Carboxylgruppe tritt in den Kern. Die so entstehende S. ist sehr beständig und zersetzt sich nicht beim Kochen in Sodalsg. Aus der *Carbazolcarbonsäure* können leicht nach der üblichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die entsprechenden alkoh. Lsgg. die Ester gewonnen werden. Der Äthylester der Carbon-

säure ist unl. in W., ll. in A., Ä. und Eg. Er krystallisiert aus Ä. in glänzenden Prismen. — Aus der kernsubstituierten Carbazolcarbonsäure erhält man durch Kondensation mit *p*-Nitrosophenol in Lsg. von konz. Schwefelsäure ein *Indophenol*

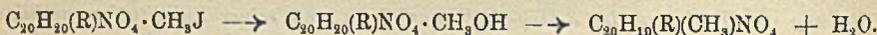


(nebensteh. Zusammens.) ein blauschwarzes Pulver, unl. in W. und verd. SS. und l. in Sodalslg. und warmem A. mit rotvioletter Farbe. In konz. Schwefelsäure l. mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen mit W.

in Violett umschlägt. Beim Erhitzen mit Polysulfiden entstehen wertvolle Sulfinfarbstoffe. — Das *Leukoiindophenol* ist unl. in W. u. verd. SS., l. in verd. Alkalien mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation an der Luft oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit in ein dunkles Blau übergeht. In konz. Schwefelsäure l. mit gelbgrüner Farbe. — Das *Indophenol* aus *Carbazolcarbonsäureäthylester* u. *p*-Nitrosophenol ist in trockenem Zustande ein blaues Pulver, l. in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe; unl. in W. und l. in verd. Alkalien mit blauer Farbe. Seine Leukoverb. ist hellgelb gefärbt und geht durch Oxydation an der Luft leicht in das *Indophenol* über; sie ist unl. in W. und verd. SS., ll. in verd. Alkalien mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation in ein rotes Blau übergeht.

Kl. 12_p. Nr. 242217 vom 15/10. 1910. [2/1. 1912].

Martin Freund, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Tetrahydroberberins*. Das Verfahren besteht darin, daß man die in α -Stellung durch Kohlenwasserstoffreste substituierten Derivate des *Tetrahydroberberins*, welche aus den entsprechenden, nach dem Verf. der Patentschrift 179212 (C. 1907. I. 435) darstellbaren α -Alkyl-, α -Alkaryl- und α -Aryldihydroberberinen durch Reduktion nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}(R)NO_4 + H_2 = C_{20}H_{20}(R)NO_4$ erhältlich sind, zunächst mit Alkylierungsmitteln behandelt. Hierbei bilden sich Additionprodd. z. B. von der Zus. $C_{20}H_{20}(R)NO_4 \cdot CH_3J$, welche sich über die nach den üblichen Methoden erhältlichen Ammoniumverbb. durch Erhitzen mit Alkalien unter Wasserabspaltung in neue Basen überführen lassen; z. B.:



Das Verfahren ist wichtig für die Darst. von *Hydrastinin* aus *Berberin* (vgl. Pat. 241136; C. 1912. I. 176). — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von α -Benzyltetrahydroberberin, dessen Jodmethylat u. die nachfolgende Entjodung und Aufspaltung (vgl. S. 177). — Das Jodmethylat von α -Äthyltetrahydroberberin schm. bei 229° und liefert eine Base vom F. 130–131°, in W. unl., in k. A. wl., in Chlf. ll.

Kl. 12_q. Nr. 241985 vom 6/12. 1908. [19/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Mercaptanen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. der Anthrachinonreihe durch Einw. von xanthogensauren Salzen in die entsprechenden *Anthrachinonylxanthogensäureester* überführt u. diese mit alkoh. Alkalilauge zu den Mercaptanen verseift. Das aus *1-Aminoanthrachinon* dargestellte *Anthrachinon-1-mercaptan* bildet olivbraune Flocken, krystallisiert aus Eg.; F. 187°. In Alkalien violettrot l., Lsg. in konz. Schwefelsäure (unter SO₂-Entw.) rotbraun; leicht oxydierbar zum Disulfid. — Das *Anthrachinon-2-mercaptan* bildet olivgelbe Flocken; Lsg. in Alkalien violettrot, in konz. Schwefelsäure (unter SO₂-Entw.) weinrot. Die Mercaptane zeigen Farbstoffcharakter, sie ziehen in der Küpe, besonders auf tierische Faser; die Färbungen sind aber sehr unecht. Bei der Umsetzung mit Halogenderivaten entstehen wertvolle Küpenfarbstoffe.

Kl. 12. q. Nr. 242379 vom 28/8. 1910. [6/1. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von α -Oxyanthrachinonylalkyläthern. Es ist möglich, α -Oxyanthrachinone u. deren Derivate glatt vollständig zu alkylieren, wenn man auf deren Alkalisalze Di-alkylsulfate in Ggw. von säurebindenden Mitteln unter Ausschluß von W. einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Erythroxyanthrachinonmethyläther aus Erythroxyanthrachinonkalium und von Chinizarindimethyläther aus Chinizarinkalium. Der aus Bzl. umkristallisierte Chinizarindimethyläther schm. bei 170—171° (F. nach LAGODZINKSKI 143°, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 117).

Kl. 12. r. Nr. 242083 vom 13/4. 1911. [20/12. 1911].

Fritz Baertling, Holzminden, Verfahren zum Zerlegen der Schwelgase aus Holz u. dgl. in ihre Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die mit schwankender Temp. aus den Retorten austretenden Schwelgase einen Wärmeakkumulator durchstreichen, aus welchem sie nach Abgabe ihrer überschüssigen Wärme geeignet u. gleichmäßig vorgekühlt in die Abscheidungsapp. eintreten, welche ihrerseits wieder durch die im Akkumulator aufgespeicherte Wärme auf die passende Temp. gebracht werden können.

Kl. 16. Nr. 241995 vom 20/4. 1910. [20/12. 1911].

Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke und Chemische Fabriken, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung nicht stäubenden Kalkstickstoffs. Um das Stäuben zu beseitigen und die Volumenvergrößerung beim Lagern zu vermeiden, wird dem Kalkstickstoff ein Zusatz von trockenem Asphalt, zweckmäßig in fein zerklüftem Zustande, gegeben. Der Asphalztzusatz kann auch zweckmäßig neben dem bekannten Ölzusatz angewendet werden.

Kl. 16. Nr. 242522 vom 21/9. 1910. [11/1. 1912].

Albert Stutzer, Königsberg i/Pr., Verfahren, um Kalkstickstoff als Dünger gebrauchsfähiger zu machen. Es werden dem Kalkstickstoff vor dessen Verwendung als Dünger kolloidale oder leicht in den kolloidalen Zustand übergehende Stoffe, z. B. Eisenoxyd, innig beigemischt. Hierdurch wird die Wirkung des Kalkstickstoffs selbst in einem Boden wesentlich gesteigert, der schon verhältnismäßig reich an Eisenoxyd ist.

Kl. 21. h. Nr. 242345 vom 16/12. 1909. [5/1. 1912].

Diamantinwerke Rheinfelden, G. m. b. H., Badisch Rheinfelden, Verfahren zum Schmelzen von Metallen und anderen Stoffen in elektrischen Lichtbogenöfen unter Verwendung eines Schlackenbades. Zwischen den übereinander angeordneten Elektroden wird ein Schlackenbad, beispielsweise aus Tonerde, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, allein für sich oder in Mischung miteinander, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Flußmittel, erzeugt, dessen Zusammensetzung von Fall zu Fall der erforderlichen Schmelztemp. entsprechend gewählt wird, worauf das Schmelzgut stetig in solchen Mengen in das Schlackenbad eingeführt wird, daß sich die Wärmezufuhr durch den Strom und der Wärmeverbrauch durch Schmelzung das Gleichgewicht halten. Das Verf. kann daher sowohl zu rein metallurgischen Zwecken, wie auch zum Schmelzen von Oxyden der Alkalien, von Oxyden der alkal. Erden, von Sesquioxiden der Erden und seltenen Erden, von Sulfiden benutzt werden.

Kl. 22. a. Nr. 242051 vom 7/8. 1909. [19/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 221214 vom 6/10. 1908; frühere Zus.-Pat. 223558, 228762, 228763 und 228764; C. 1911. I. 105.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Dar-

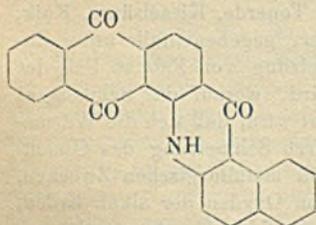
stellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. Es wurde gefunden, daß die wertvollen Eigenschaften der nach dem Hauptpat. erhältlichen Farbstoffe nicht an die Anwesenheit der Nitrogruppe im Farbstoffmolekül gebunden sind, sondern daß man auch Farbstoffe von ähnlichem Verhalten erhalten kann, wenn man eine nicht nitrierte Komponente in saurer Lsg. mit den Arylderivaten der 2,8-Aminonaphtholsulfosäure vereinigt. Auf diese Weise gelingt es, statt der nach den erwähnten Patenten erhältlichen, durch Walk- und Lichtechtheit ausgezeichneten schwarzen u. blauen Wollfarbstoffe auch solche von roten bis violetten Nuancen zu erhalten.

Kl. 22a. Nr. 242052 vom 13/5. 1909. [19/12. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus der Aminonaphtholsulfosäure, welche durch Verschmelzen der 2,1,5-Naphthylamin-disulfosäure mit Alkali entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Diazoverb. der genannten S. mit kuppelungsfähigen Azokomponenten kombiniert oder die S. oder ihre Acylderivate mit Diazoverbb. kuppelt. — Die 2,5,1-Aminonaphtholsulfosäure bildet zwei Reihen von Farbstoffen, je nachdem, ob sauer oder alkalisch gekuppelt wird. Im ersteren Falle entstehen anscheinend, unter Abspaltung der Sulfogruppe in 1, Farbstoffe des 2,5-Aminonaphthols. Bei der alkal. Kuppelung erfolgt die Farbstoffbildung dagegen unter Erhaltung der Sulfogruppe u., wie wohl aus den Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe zu schließen ist, in Orthostellung zur Hydroxylgruppe, also in der 6-Stellung. — Die Diazoverb. der S. ist in k. W. wl., bräunlichrot gefärbt und unterscheidet sich von der gelben Diazoverb. aus der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure in sehr charakteristischer Weise dadurch, daß sie beim Eingießen in Sodalsg. nur eine geringfügige Farbstoffbildung erkennen läßt, während die Diazoverb. aus der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure unter den gleichen Umständen eine intensive Violettfärbung erzeugt. Das Harnstoffderivat der S. entsteht durch die Einw. von Phosgen auf die sodaalkal. Lsg. der neuen S. Es ist zum Unterschied von dem entsprechenden Harnstoffderivat der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure durch seine ausgeprägte Reaktionsfähigkeit gegenüber salpetriger S. in mineral-saurer Lsg. ausgezeichnet (wobei unter Spaltung des Harnstoffs die entsprechende Diazoverb. entsteht).

Kl. 22b. Nr. 242063 vom 8/1. 1911. [20/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen. Durch Verkettung von 2-Aminonaphthalin mit der 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure entsteht die 1-Naphthylamino-2-anthrachinoncarbonsäure, die durch Kondensation in das Naphthanthracridon von



der nebenstehenden Zus. übergeht. Dieser Körper ist ein wertvoller Farbstoff, der sich durch seine rein rote Nuance von den Anthracridonfarbstoffen ähnlicher Zus. unterscheidet. — Es hat sich gezeigt, daß dieses Naphthanthracridon durch Behandeln mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln in echte halogenhaltige Küpenfarbstoffe von orangeroter, bezw. -gelber Nuance übergeht. Dabei entstehen je nach der Menge des angewandten Halogens, bezw. der Energie der Reaktionsbedingungen mehr oder weniger hoch halogensubstituierte Derivate, deren Nuance mit wachsendem Halogengehalt immer gelbstichiger wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. eines Chlorderivats und eines Bromderivats; dieses krystallisiert in orangeroten bis orangebraunen Nadelchen und färbt aus der

Reaktionsbedingungen mehr oder weniger hoch halogensubstituierte Derivate, deren Nuance mit wachsendem Halogengehalt immer gelbstichiger wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. eines Chlorderivats und eines Bromderivats; dieses krystallisiert in orangeroten bis orangebraunen Nadelchen und färbt aus der

Hydrosulfittküpe Baumwolle in violetten Tönen an, die durch Einw. der Luft in ein lebhaftes rotstichiges Orange übergehen.

Kl. 22b. Nr. 242291 vom 28/2. 1908. [4/1. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263375 vom 2/2. 1909; frühere Zus.-Patt. 236978, 236979, 236980, 236981, 236983, 236984, 238550, 238551, 238552 und 238553; C. 1911. II. 1187.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Arylkohlensäureamidderivaten der Anthrachinonreihe*. Wenn man das aus β -Aminoanthrachinon u. Phosgen erhaltliche reine β -Anthrachinonylharnstoffchlorid mit Phenolen, z. B. β -Naphthol, α -Naphthol, Phenol usw., erwärmt bzw. erhitzt, erhält man unter Salzsäureentwicklung Körper, welche als Arylkohlensäureamidderivate aufzufassen sein dürften; sie lassen sich in alkal. Hydrosulfittslg. zu einer Küpe reduzieren, aus welcher Baumwolle und auch Wolle in gelblichen Tönen angefärbt werden. Man kann die Einwirkung des Chlorids auf Phenole auch bei Ggw. von alkal. säurebindenden Substanzen, wie auch bei Ggw. von Lösungsmitteln ausführen. — Das Prod. aus β -Naphthol ist ein goldgelbes Pulver in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in dünner alkoh. Alkalihydratlauge mit roter Farbe l.; es läßt sich in alkal. Hydrosulfittslg. leicht zu einer gelbroten Küpe reduzieren, aus welcher insbesondere Baumwolle und auch Wolle in gelblichen Tönen angefärbt werden.

Kl. 22b. Nr. 242292 vom 2/3. 1909. [3/1. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236375 vom 2/2. 1909; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von β, β -Dianthrachinonylharnstoffen*. Wenn man 2 Moleküle β -Aminoanthrachinon mit 1 Molekül Chlorkohlensäureäthyläther in einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Naphthalin, erhitzt, erhält man direkt den β, β -Dianthrachinonylharnstoff in glatter Weise und in einer Operation. Die Rk. verläuft so, daß sich zunächst das im Patent 167410 (C. 1906. I. 1065) beschriebene β -Anthrachinonylurethan bildet, welches sich gemäß den Angaben des Patentes 236375 (C. 1911. II. 322) mit einem weiteren Molekül β -Aminoanthrachinon zum β, β -Dianthrachinonylharnstoff umsetzt.

Kl. 22b. Nr. 242386 vom 18/10. 1910 [6/1. 1912].

Fritz Ullmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Läßt man auf Anthrachinonthioxanthere oder deren Derivate Halogen einwirken, so erhält man die entsprechenden Halogenderivate; es lassen sich insbesondere auf diese Weise Bromderivate der Anthrachinonthioxanthere gewinnen. Diese lassen sich mit Aminoanthrachinonen und deren Derivaten unter B. von Farbstoffen umsetzen, welche wertvolle Echtheitseigenschaften besitzen. — Der Farbstoff aus Anthrachinonbromthioxanthon (aus Anthrachinon-1,2-thioxanthon) und α -Aminoanthrachinon durch Erhitzen mit Kaliumacetat, Kupfer, Kupferacetat u. Nitrobenzol bildet sehr kleine violette Nadelchen, in A., Toluol, Nitrobenzol unl. Englische Schwefelsäure löst ihn mit braungelber, im auffallenden Lichte rot erscheinender Farbe. Beim Verküpen mit Natronlauge u. Hydrosulfitt entsteht eine weinrote Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein schönes Rotbraun übergehen.

Kl. 22c. Nr. 241931 vom 28/8. 1910. [18/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241615 vom 16/6. 1910; C. 1912. I. 180.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Oxazinfarbstoffe*. Die Farbstoffe des Hauptpatents entstehen

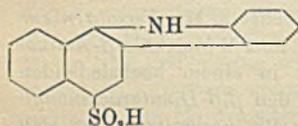
auch, wenn man Pyrogallolderivate mit *p*-Aminophenolen, ihren Derivaten, Analogen und Homologen zusammen oxydiert oder auf *p*-Oxyazoverbb. einwirken läßt. — Der Farbstoff aus *p*-Aminophenol, Gallaminsäure, Schwefelsäure und Braunstein ist ein dunkles Pulver, in verd. Natronlauge mit violetter Farbe l.; der Farbstoff liefert einen violetten Chromlack. — Derselbe Farbstoff entsteht beim Kochen von Benzolazophenol und Gallaminsäure mit Ameisensäure.

Kl. 22a. Nr. 242029 vom 18/1. 1910. [22/12. 1911].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs*. Durch Erhitzen von Anthracen mit Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf höhere Temp. wird ein Farbstoff erhalten, der die Eigenschaft besitzt, mit Hydrosulfit u. Lauge eine Küpe zu bilden, aus der Baumwolle in sehr echten kakibraunen Tönen angefärbt wird. — Anscheinend geht die Einwirkung des Chlorschwefels auf Anthracen in der Weise vor sich, daß zunächst unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein schwefelhaltiges Zwischenprod. entsteht, dem vielleicht die Formel eines Bisulfites zukommt.

Kl. 22c. Nr. 241997 vom 18/11. 1910. [19/12. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß Phenoxy-naphthocarbazole bei der Kondensation mit Isatin- α -derivaten wertvolle Küpenfarbstoffe geben. So erhält man durch Erhitzen von 1,2-Pheno-5-oxynaphthocarbazol, das



man durch Verschmelzen der 1,2-Phenonaphthocarbazol-5-sulfosäure (s. nebenst. Formel) bei 180 bis 230° darstellen kann, mit Isatinanilid in Essigsäureanhydrid einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe schwarz anfärbt. Isatinchlorid

liefert denselben Farbstoff, doch nicht in der Reinheit wie Isatinanilid. Durch nachträgliches Bromieren werden die Farbstoffe seifenechter. Auch durch Kondensation von Phenoxy-naphthocarbazolen mit bromierten Isatinaniliden erhält man seifenechtere Farbstoffe.

Kl. 22e. Nr. 242030 vom 10/11. 1907. [19/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224809 vom 29/8. 1907; frühere Zus.-Patt. Nr. 228093, 230596 und 236902; C. 1911. II. 408.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Bromadditionsprodukten halogenierter Indigos*. Wenn man Dibromindigo mit konz. Schwefelsäure verrührt, wobei sich das Sulfat des Dibromindigos bildet, und das Gemisch sodann mit einem Überschuß an Brom bei gewöhnlicher Temp. oder bei gelindem Erwärmen behandelt, entsteht ein hochbromiertes grünlichschwarzes Prod., welches beim Eingießen in Eis u. Bisulfitlsg. hochbromierten Indigo in äußerst fein verteilter Form entstehen läßt. Er zeigt in konz. Schwefelsäure die für Tetrabromindigo charakteristische Blaufärbung und besitzt auch ähnliche färberische Eigenschaften. — Ersetzt man den Dibromindigo durch einen Dichlorindigo, so erhält man ein ganz ähnliches Resultat. Die nach diesem Verf. zunächst erhältlichen 'grün-schwarzen Bromadditionsprodd. des Indigos besitzen an sich schon Farbstoffcharakter, indem sie in der Hydrosulfitküpe unter Abspaltung des locker gebundenen Broms Tetrabromindigweiß entstehen lassen, doch kann man sie auch direkt zur Darst. von Tetrahalogenderivaten des Indigos oder z. B. zur Herst. von halogenierten Isatinen verwenden.

Kl. 22e. Nr. 242053 vom 10/2. 1910. [22/12. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Bei gemäßiger Reduktion des α -Oxyanthrachinons, z. B. mit Hydrosulfit und Alkali oder mit Zinnchlorür u. Salzsäure, erhält man α -Oxyanthranol, gelbliche Krystalle, F. 133—135°, ll. mit gelblicher Farbe in A., Eg. u. Pyridin, mit gelber Farbe in verd. Alkalien; letztere Lsg. färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rot. — Es wurde gefunden, daß das Reduktionsprod. des α -Oxyanthrachinons sich mit α -substituierten Isatinen, insbesondere mit α -Isatinaniliden u. α -Isatinchloriden, zu wertvollen blauen bis grünblauen Küpenfarbstoffen kondensieren läßt. Der Farbton dieser Farbstoffe u. ihre Unlöslichkeit in Alkalien führen zu dem Schluß, daß indigoide Körper vorliegen, welche durch Vereinigung des Isatinrestes mit dem β -Kohlenstoffatom des reduzierten α -Oxyanthrachinons entstehen unter gleichzeitiger Umlagerung der Hydroxylgruppe zu einer Ketogruppe. — Die Farbstoffe sind indigoähnliche, kristallinische Körper, unl. in W., kaum l. in A., reichlich l. in höher sd. Lösungsmitteln, wie Xylol, Phenol, Nitrobenzol usw. Konzentrierte Schwefelsäure l. mit violetter Farbe. Alkalische Reduktionsmittel lösen die Farbstoffe zu gelben Küpen, welche auf der Faser zu blauen bis grünblauen Tönen von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften vergrünen.

Kl. 22e. Nr. 242149 vom 18/1. 1911. [28/12. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Indigoreihe. Es wurde gefunden, daß Salpetersäure u. andere nitrierende Mittel substituierend unter B. von Nitroderivaten der Indigoreihe einwirken, wenn man sie bei tunlichstem Ausschluß von W. einwirken läßt. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure und den Arbeitsbedingungen erhält man aus *Indigo* oder substituierten Indigos, sowie aus Analogon desselben, wie z. B. Naphthylindigo, mono-, di- u. auch höher nitrierte Indigofarbstoffe. Läßt man die Einw. der Salpetersäure auf die Indigofarbstoffe in Ggw. einer organ. S., welche mit Dehydroindigo ein Salz zu bilden vermag, oder deren Anhydrid vor sich gehen, so werden die nitrierten Indigos in Form der Dehydroindigosalze erhalten. Es hat sich ferner gezeigt, daß man statt *Indigo* auch Dehydroindigo oder seine Derivate oder die Salze dieser Verbb. verwenden kann. Bei Anwendung der freien Dehydroindigos wird zweckmäßig in Ggw. einer organ. S. oder ihres Anhydrids gearbeitet. Man gelangt auf diese Weise gleichfalls zu nitrierten Dehydroindigosalzen. Die erhaltlichen Nitroderivate können in der Färberei u. Druckerei Verwendung finden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Nitrierung von *Indigo*, von *2,1-Naphthylindigo*, von *5,5'-Dibromindigo*, von *Dehydroindigoacetat* und von *5,5'-Dibromdehydroindigoacetat*. Die erhaltenen Nitroverbb. liefern in der Küpe die Leukoverbb. der entsprechenden Aminoverbb., die auf der Faser diazotiert werden können. — Das aus Dehydroindigoacetat dargestellte *Dinitrodehydroindigoacetat* ist ähnlich wie die bekannten Dehydroindigosalze ein gelbes Pulver, l. in heißem Trichlorbenzol unter Abspaltung von Essigsäure mit bräunlich kirschroter Farbe. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist dunkel violettblau, auf Zusatz von W. fällt daraus *Dinitroindigo* als bordeauxroter Nd. Mit etwas A. verrührt u. mit wss. neutraler Natriumsulfitlsg. aufgekocht, geht es unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig *Dinitroindigo* mit gelber Farbe als *Dinitrodehydroindigobisulfit* in Lsg. Beim Erwärmen mit Soda-Hydrosulfitlsg. entsteht eine gelbe Küpe, welche die Leukoverb. des *Diaminoindigos* enthält und aus welcher Baumwolle in blaugrünen Tönen angefärbt wird.

Kl. 22e. Nr. 242 220 vom 3/7. 1910. [30/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; frühere Zus.-Patt.: 182261, 193150, 206537, 206538, 215785, 225242, 227862 u. 232369; C. 1911. I. 940.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Durch Kondensation von α - und β -Indanon oder ihren Derivaten mit 2(α)-Derivaten des 2,3-Diketodihydro(1)thionaphthens entstehen rotbraune Küpenfarbstoffe, die durch Aufnahme von Brom in ihrer Nuance nach Braun vertieft werden und dann gute Echtheitseigenschaften besitzen. Diese können noch verbessert werden, wenn man die gefärbte Ware nachträglich seift oder säuert. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des aus Nitrosodimethylanilin und 3-Oxy(1)thionaphthen dargestellten Dimethyl-p-amino-2-anilids von 2,3-Diketodihydro(1)thionaphthen einerseits und von β -Indanon andererseits.

Kl. 22r. Nr. 241971 vom 9/10. 1910. [19/12. 1911.]

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man die Azofarbstoffe aus *p*-Aminobenzophenon und 2-Naphthol-6-monosulfosäure oder 2-Naphthol-3,6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarst. üblichen Methoden in Farblacke überführt. Beide Farbstoffe zeigen sehr gute Fällbarkeit. Der wl. und deshalb in Teigform verwendete Farbstoff aus 2-Naphthol-6-monosulfosäure bildet bei seiner Fällung als Kalk- oder Barytlack ein lebhaftes Orange, während aus dem leichter l. Farbstoff aus der 2-Naphthol-3,6-disulfosäure ein sehr klarer, blauroter Lack entsteht. Beide vereinigen eine hervorragende Lichtechtigkeit mit guter Wasserechtheit.

Kl. 22r. Nr. 242271 vom 13/2. 1910. [3/1. 1912.]

Peder Farup, Kristiania, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Rösten von eisenhaltigen Mineralien und nachträgliches Aufschlänmen des Röstproduktes in Wasser. Als Rohmaterial wird Titaneisenerz benutzt. Das in W. aufgeschlänmte u. nach dem Niederschlagen getrocknete Pulver ist als Malerfarbe — Titaneisenerfarbe — verwendbar. Um den Farbton zu verändern, kann man gegebenenfalls die Dauer und den Grad der Erhitzung abändern und event. andere Körper, wie z. B. Chlornatrium, Bariumoxyd usw., zusetzen. Das erhaltene Röst- und Aufschlänmpod. kann auch als Polierpulver verwendet werden. Es gelingt nicht immer, das Farbpulver bei der ersten Behandlung mit W. zu erhalten, die gewünschten Aufschlänmungen entstehen dann nach ein- oder mehrmaliger Entfernung des zunächst verwendeten Wassers.

Kl. 22i. Nr. 242150 vom 18/1. 1911. [23/12. 1911].

Conway Erhr. v. Girsowald, Berlin-Halensee, Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen. Es wird das Rohmaterial zunächst während einer kurzen Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch sofortige Evakuierung des App. unter gleichzeitigem Zuströmen geringer Mengen von Dampf sehr rasch auf eine für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temp. gebracht.

Kl. 22i. Nr. 242246 vom 12/3. 1909. [28/12. 1911].

Carl Stiepel, Hannover, Verfahren zur Vorbereitung von chromgarem Leder für die Leimbereitung. Die chromgaren Lederabfälle werden in h. W. eingetragen, welches eine Acidität von z. B. 0,2% hat, und darin möglichst schnell auf Temp. bis zu 100° gebracht. Die Entgerbung erfolgt fast momentan. Ist die gewünschte Temp. erreicht, so wird die Chrombrühe durch den perforierten Boden des Behandlungsgefäßes abgezogen und das entgerbte Leder mit W. ausgewaschen. Es wurde weiter gefunden, daß die in chromgarem Leder enthaltenen basischen Chrom-

salze sich in stark verd. SS. auch in der Kälte wieder lösen, wenn dem mit SS. schwach angesäuerten W. solche Salze zugegeben werden, welche mit der in dem chromgaren Leder stets in größeren Mengen vorhandenen Schwefelsäure unlösliche Verbb. eingehen.

Kl. 22g. Nr. 242088 vom 19/7. 1910. [20/12. 1911].

Oskar Gattaringer und **Aurel Tóth**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung einer fixierbaren und zur Herstellung von Lichtpausen geeigneten zeichenstiftartigen Masse*. Der Bleistift-, Pastell- oder anderer Kreide- oder Aquarellfarbennischung wird eine l. Metallverb. einverleibt, die mit Schwefelammonium ein unl. Sulfid liefert.

Kl. 23a. Nr. 241998 vom 3/11. 1910. [19/12. 1911].

Josef Donat, Heidenau b. Dresden und **Darwin Höber**, Groß Sedlitz b. Pirna, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von gebrauchtem Schmieröl*. Es wird in den zu reinigenden Öle durch Erwärmung nur seiner oberen Schichten mittels einer Wärmequelle zunächst eine mechanische Trennung des W. vom Öle bewirkt und dann das auf der Oberfläche der Fl. sich ansammelnde wasserarme Öl über eine beheizte Fläche auf verlängertem Wege u. in dünner Schicht geleitet, um die letzten von dem Öle noch zurückgehaltenen Wasserteilchen zu verdampfen.

Kl. 27c. Nr. 241972 vom 17/1. 1911. [19/12. 1911].

Wilhelm Tideman, Leipzig, *Rotierende Luftpumpe mit Sperrflüssigkeit (Quecksilberluftpumpe)*. Die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) ist in einer endlosen Schraube von verhältnismäßig großem Durchmesser angeordnet und bewirkt durch Drehung der letzteren unter Vermittlung eines selbsttätig gesteuerten Hahnes ein fortwährendes Absaugen.

Kl. 28a. Nr. 242483 vom 16/9. 1909. [10/1. 1912].

Gesellschaft „Tamnum“ m. b. H., Bremen, *Verfahren zum Entfärben gerbstoffhaltiger Auszüge aus Pflanzenteilen*. Dem gerbstoffhaltigen Auszuge werden Aluminate der alkal. Erden, insbesondere Bariumaluminatverb., z. B. Bariummetaluminat, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, und darauf verd. Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze zugesetzt.

Kl. 29b. Nr. 241973 vom 13/11. 1910. [19/12. 1911].

A. Wohl, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Celluloseester aus mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladenen Gasen*. Es ist eine vorteilhafte Wiedergewinnung erzielbar, wenn man die mit den Dämpfen und Tröpfchen des Lösungsmittels beladene Luft über die fein verteilten festen Celluloseester leitet, wo sie direkt durch Absorption zurückgehalten werden. Zweckmäßig verteilt man die absorbierende Schicht auf mehrere hintereinander geschaltete Gefäße und arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die Absorption wird durch starke Kompression der Gase u. passende Kühlung gefördert.

Kl. 39b. Nr. 242019 vom 23/4. 1911. [19/12. 1911].

Henri Hamet, Paris und **Louis Monnier**, Lille, *Verfahren zum Koagulieren des Kautschuks aus den frisch gewonnenen Milchsäften*. Es werden sowohl der Milchsaft als auch das Koagulierungsmittel zerstäubt und die beiderseitigen Strahlen so geleitet, daß sie sich kreuzend aufeinandertreffen.

Kl. 39b. Nr. 242466 vom 30/8. 1908. [10/1. 1912].

Max Küller, Groß-Lichterfelde West, *Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Formmassen, Kitten, Leimfarben u. dgl.* Dem pulverförmigen oder körnigen

Füllmaterial wird gemahlener Leim (oder Gelatine) innig beigemischt, wodurch dieser beim Anrühren mit einem Lösungsmittel, wie w. oder h. W., ohne vorheriges Aufquellen in k. W. zur sofortigen vollständigen Lsg. gebracht werden kann.

Kl. 39 b. Nr. 242467 vom 16/7. 1908. [10/1. 1912].

Ludwig Berend, Aachen, *Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Nitro- oder Acetylcellulose*, dadurch gekennzeichnet, daß Nitro- oder Acetylcellulose mit Anhydroformaldehydverb. der harz-, öl- oder fettsauren, primären Amine in Aceton gelöst, die Lsg. mit Leim-, Casein- oder Albuminlsg. emulgiert und diese Emulsion dann mit Formaldehyd behandelt wird.

Kl. 40 a. Nr. 242311 vom 30/1. 1910. [3/1. 1912].

Alf Sinding-Larsen und Ole Johannes Storm, Kristiania, *Verfahren zur Darstellung von Aluminium oder Legierungen von Aluminium mit anderen Metallen nebst Siliciumcarbid*. Es wird Aluminiumsilicid mit Kohlenstoff oder kohlenstoffreichen Materialien bei höheren, jedoch unterhalb der Dissoziationstemp. des Siliciumcarbids liegenden Temp. behandelt. Das Verf. kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß das Aluminiumsilicid in einer Atmosphäre von kohlenstoffreichem Dampf oder Gas (KW-stoffe, Leuchtgas) verdampft wird, oder daß Aluminium-Siliciumdämpfe über Kohlenstoff in fester Form geleitet werden. Die sich ergebenden Reaktionsprodd., *Aluminium*, gegebenenfalls in Legierung mit anderen gleichzeitig vorhandenen Metallen, und *Siliciumcarbid*, können leicht auf mechanischem Wege voneinander getrennt werden, z. B. durch Niederschmelzen des Metalles unter einer Schlackenschicht (z. B. Natrium-Kaliumchlorid), in welcher das Siliciumcarbid in Suspension bleibt, und aus welcher es durch Auflösen der Schlacke in W. zurückgewonnen werden kann.

Kl. 40 a. Nr. 242312 vom 13/5. 1910. [4/1. 1912].

Wilhelm Borchers, Aachen, Rudolf Schenck, Breslau, und Felix Thomas, Aachen, *Verfahren der oxydierenden Röstung sulfidischer Zinkerze (Zinkblende) in sauerstoff- und wasserdampfhaltigen Verbrennungsgasen*. Das Verf. beruht auf der Anwendung folgender Bedingungen: 1. Dem Erz wird ein wasserstoffhaltiger, backfähiger Brennstoff, z. B. Teer, Pechpulver, Backkohle u. dgl., beigemischt. — 2. Durch Vorwärmung, nötigenfalls auch durch Anwendung von Druck, wird das Erz-Brennstoff-Gemisch brikkettiert. — 3. Die Erzbriketts werden in der oxydierenden Flamme eines wasserstoffhaltigen Brennstoffes (z. B. Gas-, Flammkohlen, Erdöldestillationsprodd., Halbwasser-, Wassergases, Kokereiabgases usw.) bei mäßigen Temp. (700—820°) oxydierend geröstet. — 4. Die Durchröstung der Briketts wird beschleunigt durch Wahl eines Röstofens, welcher ein Abfallen der abgerösteten und dadurch locker werdenden Oberflächenschichten der Briketts von den festeren, noch Brennstoffbindemittel enthaltenden, ungerösteten, inneren Massen, beispielsweise durch Anwendung beweglicher Roste, so ermöglicht, daß die abfallenden, vielleicht noch sulfathaltigen, gerösteten Krusten in den heißesten Teil des Röstraumes übergeführt werden.

Kl. 80 b. Nr. 241847 vom 7/12. 1907. [12/12. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241173 vom 11/9. 1907; C. 1912. I. 64.)

Wilhelm Lessing, Menzenberg b. Honnef a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Zement aus glühendflüssiger Hochofenschlacke*. In das Zementmaterial werden nach dem Passieren des letzten Trommelpaares als Kühlfl. Lsgg. von Bariumsalzen entweder für sich allein oder in Mischung mit alkal. Lsgg. fein verteilt eingeführt.