

# Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 11.

13. März.

## Apparate.

K. Kling, *Ein automatischer Saugheber*. Der App. besteht aus zwei Röhren, welche ineinander leicht beweglich und durch einen Gummiring miteinander dicht verbunden sind. Beide Glasröhren sind am unteren Ende etwas verjüngt u. durch Kugelventile abgeschlossen. Der Saugschenkel, die innere Röhre, ist im oberen Teil verjüngt, um mit einer Verlängerung aus alkali- und säurefestem Schlauche verbunden werden zu können. Die Inbetriebsetzung des Hebers geschieht durch ein- bis zweimaligen Hub; er arbeitet dann selbsttätig weiter. Der App. wird durch die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. 36. 32. 9/1.) JUNG.

W. R. Forbes, *Ein modifiziertes Goochfilter*. Um beim Gebrauch von Gooch-tiegeln verschiedener Größe immer mit demselben Vorstoß arbeiten zu können, benutzt man zum dichten Aufsetzen der Tiegel einen durch ein verschließbares Seitenrohr aufgeblasenen Gummiring. (Chem. News 105. 27. 19/1.) FRANZ.

W. R. Bousfield, *Notiz über zwei Thermoregulatoren*. Ein für Luftthermostaten geeigneter Regulator besteht aus einem durch zwei Hähne mit H zu füllenden Glasgefäß, das mit einem Barometerrohr kommuniziert. Das Hg des Barometers bildet einen Teil des eine als Wärmequelle dienende Glühlampe betreibenden Stromkreises, der beim Überschreiten der gewünschten Temp. durch den Druck des H unterbrochen wird. Ferner wird eine modifizierte Form des LOWRYschen Gasregulators beschrieben, die zwecks Raumersparnis aus einem in einer Ebene gewundenen Glasrohr hergestellt wird. Beide App. sind im Original abgebildet. (Chem. News 105. 13—14. 12/1. 1912. [6/12. 1911.]) FRANZ.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Apparat für kontinuierliche Arbeitsweise bei fraktionierter Destillation im Vakuum*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 415—19. 5/12. [Dez.] 1911. — C. 1911. II. 1189.) BYK.

W. N. Iwanow, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen*. Der App. besteht aus einem Doppeltrichter, in den ein feines, gebogenes Röhrchen, das am unteren Ende mit einem Stück Gummischlauch versehen ist, fest hineingestellt wird. In den Trichter gießt man so viel von einer Lsg. von essigsaurem Blei (1:10), daß das Ende des Röhrchens zu etwa  $\frac{1}{3}$  seiner Länge in die Lsg. taucht. Über den Trichter tut man einen Bausch Glaswolle und bedeckt ihn fest mit Filtrierpapier, auf dessen Mitte man einen Tropfen alkoh. Sublimatlg. träufelt. Das Entwicklungsgefäß für den Arsenwasserstoff ist mit einem Gummipfropfen, in dem der Trichter festsetzt, verschlossen. Der Arsenwasserstoff streicht durch das Röhrchen und durch die essigsäure Bleilsg., wo etwa entstandener  $H_2S$  zurückgehalten wird, und erzeugt auf dem Filtrierpapier einen gelben bis braunen Fleck. Der Vf. empfiehlt den App. besonders zur schnellen Kontrolle von  $HCl$  u.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Um die As-Menge annähernd quantitativ bestimmen zu können, bedient man sich einer Skala. Zu ihrer Herst. nimmt man eine As-Lsg., die in 1 cem 0,00001 As enthält, wendet 0,5, 1, 2 cem usw. in dem App. zur Arsenwasserstoffentw. an und setzt der Fl.  $\frac{1}{10}$ -n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung zu. Nach bestimmter Einwirkungszeit wird das Filtrierpapier vom Trichter genommen und in viereckige Stücke geschnitten. Man spannt diese aus, übergießt sie mit 2% ig. Kollodium und Äther und läßt sie trocknen. In Papier gewickelt und im Exsiccator aufbewahrt, hält sich eine solche Skala über 1 Jahr unverändert. (Chem.-Ztg. 36. 31—32. 6/2. St. Petersburg.)  
JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

K. E. Hupka, *Mechanik und Akustik*. Bericht über Fortschritte vom 1. März bis 1. September 1911. (Das Weltbild, Relativitätsprinzip, Gravitation, Mechanik fester Körper, Hydromechanik, Aeromechanik u. Akustik). (Fortschr. der Chemie, Phys. u. phys. Chemie 5. 57—68. 1/2.)  
BLOCH.

R. Kremann, *Stöchiometrie*. Bericht über Fortschritte vom Juli bis Dezember 1911. (Allgemeines, gasförmiger Zustand, Dampfdichte, Siedepunkt, Dampfspannung binärer Gemische, Zustandsgleichung, Binnendruck, Dichte, Molekularvolumen, Oberflächenenergie, Capillarescheinungen, innere Reibung, Fluidität, krystallinischer Zustand, Krystallisationsgeschwindigkeit, fl. Krystalle, osmotischer Druck, Diffusion, Kryoskopie, Molekulargewicht, Kompressibilität, magnetische Eigenschaften.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chem. 5. 69—86. 1/2.)  
BLOCH.

J. E. Mills, *Chemische Energie*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 11. 594; C. 1908. I. 1019.) Aus spezifischen und latenten Wärmen läßt sich berechnen, daß bei der *B. von Wasser* aus festem H und O bei  $-273^{\circ}$  67300 cal. frei werden; im Original findet man Betrachtungen über den Zustand dieser Energie vor der chemischen Rk. (Chem. News 105. 18—21. 12/1. 27—28. 19/1.)  
FRANZ.

Gilbert D. West, *Über den Widerstand bei der Bewegung eines Quecksilberfadens in einer Glasröhre*. Sehr viele physikalische Messungen hängen von der Beobachtung eines kurzen Hg-Fadens in einer Glasröhre ab, so z. B. die Best. der Reibung von Gasen, die durch den Druck eines solchen Hg-Fadens durch eine Röhre hindurchgetrieben werden. Die Geschwindigkeit  $v$  der Bewegung eines solchen Hg-Fadens hängt mit dem wirkenden Druck  $P$  durch die Gleichung:

$$P = \frac{2T}{a} (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) + \frac{8l\eta v}{a^2}$$

zusammen, wo  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  den oberen und unteren Berührungswinkel des Hg mit der Glaswand bedeutet,  $l$  aber die Länge des Fadens,  $\eta$  die Viscosität des Hg  $a$  den Radius der Röhre. Unter gewöhnlichen Verhältnissen geht diese Gleichung, die an einigen Verss. geprüft wird, mit genügender Genauigkeit über in:

$$P = \frac{0,038}{a} + \frac{8l\eta \cdot v}{a^2}$$

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 20—25. 22/12. [18/9. 23/11.\*] 1911. East London College, Univ. London.)  
MEYER.

A. Hantzsch, *Zur Homochromisomerie der Methylphenylpikramide*. Vf. weist nochmals die Einwände BIILMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3152; C. 1911. II.



1846) gegen die von ihm entdeckte Homochromisomerie zurück. Die am schärfsten individualisierten Homochromisomeren sind die nicht durch Impfen ineinander umzuwandelnden beiden Chlortoluchinnoxime KEHRMANNs und die beiden Azophenole WILLSTÄTTERS. Letztere Verbb. sind im festen Zustande grün und rot, also chromisomer, geben aber, ebenso wie ihre Salze, optisch identische Lsgg., sind also nur in Lsg. Homochromisomere. Diese Phänomene sind durch Stereoisomerie allein nicht zu erklären. — Entgegen der Anschauung BILLMANNs sprechen bei den beiden Methylphenylpikramiden gegen Polymorphie, also für Isomerie, folgende Tatsachen: die Zeitphänomene bei der Umwandlung in A.-Lsg., die durch BILLMANNs Keimtheorie nicht erklärt werden können; die Fähigkeit beider Formen aus gewissen Medien bei konstanter Temp. unverändert zu krystallisieren; die enorme Stabilität der beiden Formen gegeneinander, also die Unfähigkeit der labilen Form, sich in die stabile umzuwandeln (beide Formen erzeugen unscharf schm. Gemische). — Wären die beiden Methylphenylpikramide dimorph, so würden sie jedenfalls einen so singulären Fall von Polymorphie darstellen, daß der Nachweis verlangt werden müßte, wie diese Eigentümlichkeiten nur durch Verschiedenheit der Krystallstruktur hervorgebracht werden können. Bei Annahme von Isomerie fallen dagegen diese Schwierigkeiten dahin; daher müssen die Methylphenylpikramide als Homochromisomere angesehen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 360—63. 10/2. [15/1.])

JOST.

E. Orlow, *Zur Kinetik der chemischen Anlagerungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen*. Vf. ist der Meinung, daß alle Anlagerungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen, welche langsam verlaufen, als Vorgänge zweiter Ordnung aufzufassen sind. Insbesondere werden die von SCHILOW („Über gekoppelte Oxydationsreaktionen“, Moskau, in russ. Sprache) studierten *Reaktionen zwischen  $KMnO_4$  und Oxalsäure, Weinsäure und Ameisensäure* bezüglich ihrer Kinetik analysiert. Falls die Reaktion unter intermediärer B. eines anderen Oxyds als  $MnO$  erfolgt, muß in der Gleichung des Reaktionsverlaufes zweiter Ordnung dem  $x$  (ungesetzte  $KMnO_4$ -Menge) noch ein Korrektionsfaktor  $f$  beigelegt werden, entsprechend dem jeweilig sich bildenden Manganoxyd, außer  $MnO$ . Dieser Faktor ist für 34 Oxydationswrkgg. des  $KMnO_4$  unter B. verschiedener Manganoxyde angegeben, und mehrere Verss. SCHILOWS sind hiernach berechnet. Dieselben lassen sich alle durch eine der beiden Gleichungen:

$$1. \frac{dx}{dt} = k(A - fx);$$

$$2. \frac{dx}{dt} = k(A - fx)(B + fx);$$

wiedergeben. In allen denjenigen Fällen, wo sich als Reaktionsprodukt nur ein Manganoxyd bildet, wird die einfachere Gleichung 1. angewandt, welche Vf. ebenfalls als Gleichung zweiter Ordnung betrachtet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1524—54. 29/12. [6/9.] 1911. Charkow. Techn. Inst.)

FISCHER.

J. Walker, *Lösungstheorien*. Rede zur Eröffnung der chemischen Abteilung der British Association for the Advancement of Science in Portsmouth, in welcher die Forderungen erörtert sind, welche man an eine *allgemeine Theorie der Lsgg.* stellen muß. Es wird die Frage nach der Ursache des anomalen Verhaltens der starken Elektrolyte behandelt und wahrscheinlich gemacht, daß dies abweichende Verhalten dem nichtdissoziierten Anteile zuzuschreiben ist. (Naturw. Rundsch. 26. 661—64. 28/12. 1911.)

MEYER.

F. Ageno und E. Valla, *Beitrag zum Studium der Hydrolyse*. I. *Hydrolyse der Carbonate*. Überblick über die Methoden zur Best. der Hydrolyse der Carbo-



nate. Zweck der Arbeit ist, zwei- u. dreiwertige Schwermetalle in verschiedenen Oxydationsstufen bezüglich ihrer Basizität miteinander zu vergleichen. Carbonate eignen sich hierzu besonders wegen ihrer geringen Löslichkeit, weil bei ihnen die Hydrolyse nach der Löslichkeitsmethode von BODLÄNDER u. durch elektrometrische Messungen bestimmt werden kann. Es wurden benutzt die Carbonate von *Lithium*, *Mangan*, *Zink*, *Nickel*. Die Löslichkeitsbest. wurden so ausgeführt, daß das Carbonat längere Zeit im geschlossenen Gefäß in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 25° mit W. geschüttelt wurde. Gemessen wurde dann der Druck der CO<sub>2</sub> und die Konzentration des Carbonats in Lsg. Die Berechnung wird auf das Gesetz der Massenwrkg. und das von HENRY gestützt. Durch tabellarische Zusammenstellung wird die Konstanz der Hydrolysenkonstante demonstriert und ihr Wert bestimmt. Die vollständige elektrolytische Dissoziation, die bei Mn, Zn, Ni angenommen wird, darf bei dem viel leichter l. *Lithiumcarbonat* nicht mehr vorausgesetzt werden. Hier ist der Grad der elektrolytischen Dissoziation zu berücksichtigen. Dasselbe erscheint zu 43% hydrolysiert. Der Wert erscheint auffällig hoch im Verhältnis zu Mg und Na. Vf. erklärt dies aus der Unsicherheit in der Best. des Dissoziationsgrades und vielleicht aus der Tendenz des neutralen Carbonats, als Bodenkörper sich in das Bicarbonat umzuwandeln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 706—12. 17/12. 1911. Pisa. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

Ugo Pratolongo, *Über Adsorptionsverbindungen im Sinne von van Bemmelen*. Übersicht über die Literatur. Vf. fällt eine Lsg. von *Natriumsilicat* mit einer solchen von *Natriumaluminat*. Das Prod. ist in 1% Citronensäure l. Durch Erhitzen auf 150—200° wird die Kieselsäure in SS. unl. Bei der Dialyse verliert es das Alkalimetall vollkommen, während Aluminium- u. Siliciumoxyd im Dialysator bleibt. Das Prod. läßt sich nicht absolut rein herstellen. Das Fällungsprod. wurde nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Unterss. über den synthetischen Prozeß. Eine Natriumsilicatlg. von konstantem Volumen und konstanter Konzentration wurde mit einer Natriumaluminatlg. von konstantem Volumen, aber stetig abnehmender Konzentration gefällt. Bei einer zweiten Versuchsreihe war die Natriumsilicatlg. von variabler Konzentration. Die Zus. der festen u. fl. Phase wird analytisch bestimmt; die erstere ist mit der letzteren kontinuierlich veränderlich. Löslichkeitsunterss. Die Löslichkeit der festen Phase in W. erscheint von den absoluten Massen der beiden Phasen abhängig. Zur Trennung derselben wird eine Kollodiummembran verwendet. Unterss. über den Adsorptionsprozeß. Ein n. Fällungsprod. wird mit NH<sub>4</sub>Cl und KCl-Lsgg. variabler Konzentration in Berührung gebracht u. die Zus. beider Phasen nach Herst. des Gleichgewichts ermittelt. Dabei zeigt sich die Erscheinung der *chemischen Hysterese*, indem, wenn man von Salzlsgg. niederer Konzentration zu solchen höherer Konzentration übergeht, u. das Gleichgewicht sich einstellen läßt, die feste Phase eine andere Zus. besitzt, als wenn man zu der gleichen Salzlsg. von höheren Konzentrationen aus gelangt. Die erstere Art der Gleichgewichtseinstellung bezeichnet Vf. als direkten, die letztere als inversen Prozeß. Die Hysteresiskurven zeigen durchgehend beim inversen Prozeß höhere Konzentrationen der festen Phase als beim direkten Prozeß. Die beobachtete Trivarianz der Systeme führt, sofern die Phasenregel anwendbar ist, dazu, eine feste Phase variabler Konzentration anzunehmen. Doch ist die Anwendbarkeit der Phasenregel in kolloidalen Systemen zweifelhaft wegen des instabilen, amorphen Zustandes der festen Phase, wegen der irreversiblen Änderungen, die durch die Hysterese angedeutet werden, u. wegen des Einflusses der großen Oberflächen. Zurzeit existiert nach dem Vf. überhaupt keine ausreichende thermodynamische Theorie solcher Systeme. (Gazz. chim. ital.



41. II. 382—412. 8/11. [3/4.] 1911. Mailand. Agrikulturchem. Lab. der Höheren Ackerbauschule.) Вук.

G. v. Georgievics, *Studien über Adsorption in Lösungen. II. Abhandlung: Die dualistische Natur der Adsorptionserscheinungen.* Nach DAVIS (Journ. Chem. Soc. London 91. 1666; C. 1908. I. 90) erfolgt bei der Aufnahme von Jod aus Lsgg. durch Kohle neben Adsorption die B. einer starren Lsg., da sich neben einem rasch eintretenden ersten Gleichgewichtszustand eine noch mehrere Wochen dauernde geringe Aufnahme von Jod durch die Kohle konstatieren läßt. Verss. mit Kohle als Adsorbens sind aber für diesen Schluß nicht beweiskräftig genug, da einerseits durch Okklusion kleiner Mengen der Lsg. in Hohlräumen der Kohlentheilchen Fehler bedingt werden und ferner bei längerem Schütteln von Kohle mit Lsgg. ein Zerbröckeln einzelner Kohlentheilchen eintreten kann, wodurch frische Oberflächen gebildet werden, die eine weitere Adsorption des in Lsg. befindlichen Stoffes bewirken müssen. Verwendet man dagegen eine Faser als Adsorbens, so ist eine Zerkleinerung während des Verss. praktisch ausgeschlossen; auch der erste Einwand hat bei Fasern, welche, wie Wolle und Seide, kein Lumen besitzen, wegen ihrer feinen Struktur kaum Geltung.

Bei der Adsorption von Säuren durch Wolle ist eine solche, längere Zeit dauernde, sehr langsam verlaufende Aufnahme von S. nach dem einmal erreichten Gleichgewicht nicht zu konstatieren. Lsgg. von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure wurden, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, noch ca. 10 Tage unter zeitweisem Schütteln mit der Wolle in Berührung gelassen, wobei keine Abnahme des Säuregehalts der Lsgg. nachgewiesen werden konnte. Dabei zeigte sich, daß die Schnelligkeit, mit welcher das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, nicht allein von der Natur der adsorbierten und der adsorbierenden Substanz abhängt, sondern auch von der Konzentration der angewandten Lsg. Adsorptionen in Lsgg. verlaufen im Anfang, also bei den niedrigsten Konzentrationen, scheinbar

unregelmäßig, und erst in einem gewissen Stadium hat die Formel  $\frac{\sqrt{x}}{C_1} = K$  Geltung. Bei Verss., die sich über ein größeres Konzentrationsgebiet erstrecken, zeigt sich häufig, daß mit steigender Verdünnung der Wurzelexponent der obigen Formel kleiner wird. (Vgl. v. GEORGIEVICS, POLLAK, Monatshefte f. Chemie 32. 655; C. 1911. II. 1751.) Um solche Verss. mit äußerst verd. Säurelsgg. durchführen zu können, war zu ermitteln, wie weit man in der Verdünnung gehen kann, um noch die nach erfolgter Säureaufnahme in den Lsgg. verbliebenen Säuremengen titrieren zu können. Man findet bei diesen Verdünnungen bei Anwendung von Phenolphthalein und  $\frac{1}{50}$ -n. Lauge mehr S. als die Lsgg. tatsächlich enthalten; man kann aber die Größe dieses Fehlers leicht bestimmen, wenn man eine Reihe derartig stark verd. Lsgg. mit genau bekanntem Säuregehalt titriert. Die erhaltenen Werte sind zwar von den direkt gefundenen verschieden, man erhält aber eine vollkommen analoge Zahlenreihe, so daß die durch direkte Titration gefundenen, nicht korrigierten Zahlen als Vergleichswert gut brauchbar sind.

Die Verss. ergaben, daß auch bei der Absorption in Lösungen ein Lösungsvorgang stattfindet. Bei Chlorwasserstoff sowohl wie bei Schwefelsäure tritt mit dem Verdünnenwerden der Adsorptionslsgg. zunächst ein Füllen des Wurzelexponenten  $x$  (s. o.) ein, bis er schließlich = 1 wird, wodurch die für Adsorptionen geltende Exponentialformel in jene des HENRYschen Gesetzes, das für Lösungsvorgänge charakteristisch ist, übergeht. Bis zu einer Konzentration von rund 0,05 g S. pro 250 cem werden *Chlorwasserstoff* und *Schwefelsäure* von der Substanz der Wolle gel.; bei größeren Konzentrationen der Säurelsgg. zeigt



der Vorgang den Charakter einer Adsorption, wobei aber eine weitere Diffusion von S. in das Innere der Faser nicht ausgeschlossen ist. Im „Lösungsbereich“ werden von  $H_2SO_4$  90%, von HCl 70% durch die Faser aufgenommen; die Löslichkeiten von  $H_2SO_4$  u. HCl in Wolle verhalten sich also unter diesen Bedingungen wie 9 : 7. Dadurch wird verständlich, daß aus verdünnteren Lsgg.  $H_2SO_4$  stärker als HCl aufgenommen wird, u. sich dieses Verhältnis bei größeren Konzentrationen wegen der stärkeren Adsorption der HCl umkehrt.

Gibt man die für einen Adsorptionsvers. in konzentrierterer Lsg. bestimmte Säuremenge in kleinen Anteilen zu der in W. befindlichen Wolle, so daß zunächst eine Lsg. der S. in der Wolle stattfinden muß, so ist die Gesamtmenge der aufgenommenen S. gleich der aus einer Lsg. aufgenommenen, welcher man schon anfangs die ganze Säuremenge zugefügt hat. — Die Aufnahme von SS. durch Schafwolle ist also ein dualistischer Vorgang: in den verdünntesten Lsgg. findet nur Lösung von S. in der Wolle, in konzentrierteren Lsgg. Lösung und Adsorption statt. Die Raschheit, mit welcher eine Substanz von einem starren Adsorbens aufgenommen wird, ist kein Kennzeichen für eine stattgefundene Adsorption, da auch eine Diffusion in das Innere eines Adsorbens — bei Anwendung konzentrierterer Lsgg. — rasch erfolgen kann.

Die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide ist bei sehr stark verd. Lsgg. (bis ca. 0,01 g Pikrinsäure pro 100 cem) eine Lösungserscheinung. Bei etwas höherer Konzentration (0,01—0,02 g pro 100 cem) findet eine auffallende Steigerung der Farbstoffaufnahme statt; in diesem Konzentrationsbereich ist der Vorgang offenbar ein chemischer Prozeß. Bei noch höheren Konzentrationen folgt die Aufnahme von Pikrinsäure durch Seide dem Gesetz der Adsorption. Man wird bei allen Vorgängen, die man bisher als Adsorption bezeichnet hat, damit zu rechnen haben, daß neben eigentlicher Adsorption auch Lsg. und in vereinzelt Fällen noch chemische Wechselwrkg. stattfindet. — Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern, also bei substantiven Färbungen und wahrscheinlich auch bei der Aufnahme der Leukoverbb. der Küpen- und Schwefelfarben wird im allgemeinen Adsorption der vorherrschende Vorgang sein. Beim Färben in sehr verd. Farbstofflsgg. wird hauptsächlich Lsg. des Farbstoffes in der Substanz der Faser (WIRTSche Theorie) stattfinden. Chemische Wechselwrkgg. zwischen Farbstoff u. Faser werden wohl, wie bei Pikrinsäure u. den animalischen Fasern, vorkommen, aber stets nur nebensächlich sein. (Monatshefte f. Chemie 32. 1075 bis 1087. 22/12. [12/10.\*] 1911. Prag. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe der Deutschen techn. Hochschule.)  
HÖHN.

**H. Merczyng**, *Über die Brechung elektrischer Strahlen von sehr kurzen Wellenlängen in flüssiger Luft*. Für die weitere Unters. der Brechbarkeit elektrischer Strahlen von 4,5—3,5 cm Wellenlänge (Ann. der Physik [4] 34. 1015—25; C. 1911. II. 14) verwendet Vf. als Medium *flüssige Luft*, unter Beibehaltung der früheren Bestimmungsmethode. Der Brechungsexponent ist für  $\lambda$  4,5 cm zu  $n = 1,51$  gefunden worden. Wird für die DE. der Luft der von M. D. PETROWA gefundene Wert 1,33 angenommen, so resultiert der Brechungsexponent für unendlich lange Wellen 1,16, somit dürfte hier das Maximum des Brechungsexponenten nicht für unendlich lange Wellen zustande kommen. Auch für verflüssigte Gase findet die anomale Dispersion im elektrischen Spektrum statt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. 489—92. Oktober. [17/7.]; Ann. der Physik [4] 37. 157—60. 29/12. [16/11.] 1911.)

FISCHER.

**G. Magnanini**, *Über die angebliche Färbung der Ionen*. Vf. stellt seine früheren Äußerungen betreffend die Färbung der Ionen zusammen u. stellt fest, daß er, im Gegensatz zu Anschauungen, die ihm von anderer Seite zugeschrieben worden sind,



stets daran festgehalten habe, daß die elektrolytische Dissoziation als solche die Farbe der Molekel nicht verändere. Er hält dies für ein Gegenargument gegen die reale Existenz der Ionen überhaupt, wie er auch (vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 383; C. 1911. II. 1190) an diejenige der Atome u. Moleküle nicht glaubt. Auch der Einfluß der Dissoziation auf das optische Drehungsvermögen ist gering, was nach ihm in gleichen Sinne gedeutet werden muß. (Gazz. chim. ital. 41. II. 425 bis 429. 5/12. [Juni] 1911. Modena. Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

Gouy, *Über einen besonderen Fall der interkathodischen Wirkung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 989; C. 1911. I. 1673.) Der Vf. hat die Beziehungen untersucht, welche zwischen der interkathodischen Wirkung und den Erscheinungen bestehen, die in CROOKESschen Röhren auftreten, wenn die beiden Elektroden aus Zylindern bestehen, deren gemeinsame Achse in der Richtung des Magnetfeldes liegt. E. BLOCH (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 191; C. 1911. I. 950) nimmt an, daß jedes von der Kathode emittierte Elektron eine ebene spiralförmige Kurve beschreibt, die als Asymptote einen Kreis hat, dessen Radius durch eine bestimmte Gleichung gegeben ist. Der Vf. weist im Gegensatz zu BLOCH nach, daß die Bahn des Elektrons das für den interkathodischen Effekt charakteristische Merkmal zeigt (Existenz eines Potentialmaximums in einem Punkt der Bahn), daß also die erwähnten Erscheinungen einen Spezialfall der interkathodischen Wrkg. vorstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1438—41. [26/12.\* 1911].) BUGGE.

Auguste Righi, *Funken in verdünnter Luft und unter der Einwirkung eines Magnetfeldes* (vgl. S. 5). Der Vf. beschreibt verschiedene Erscheinungen, die beobachtet werden, wenn eine in verdünnter Luft ( $1/10$ — $1/100$  mm) erzeugte Funkenentladung einem Magnetfeld ausgesetzt wird, das transversal zum Funken angewandt wird. Unter gewissen Bedingungen findet hierbei eine Umwandlung der positiven Lichtsäule in *magnetische Strahlen* statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 104—8. [15/1.\*].) BUGGE.

L. Décombe, *Über die Theorie der Dielektrica.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1755; C. 1911. II. 933.) Der Vf. kommt, von theoretischen Erwägungen ausgehend, zu der Anschauung, daß die dielektrischen Restphänomene (infolgedessen auch die SIEMENSsche Wärme und allgemein die bei irgend einer physikalisch-chemischen Veränderung entwickelte, nicht kompensierte Wärme) auf eine dem Atom eigene Viscosität zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 191—93. [22/1.\*].) BUGGE.

Alfred Schulze, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante und das langwellige Refraktionsvermögen binärer Gemische.* Im Anschluß an die theoretischen Unterss. DOLEZALEKS (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 727; 71. 191; C. 1909. I. 57; 1910. II. 982) über die Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen bestimmt der Vf. die Dielektrizitätskonstanten einiger organischer Fl. und ihrer Gemische bei verschiedenen Temp., und zwar nach einer geeigneten modifizierten Brückenmethode. Zur Unters. kamen die Gemische *Äthyläther-Chloroform*, *Benzol-Tetrachlorkohlenstoff*, *Benzol-Chloroform* u. *Benzol-Äthyläther*. Es ergab sich, daß man den Molekularzustand des Gemisches (Verbindungsbildung oder Assoziation der Komponenten) mittels der LORENTZschen Mischungsformel aus den Dielektrizitätskonstanten der Mischungen ebensogut berechnen kann wie nach der DOLEZALEKschen Dampfdruckformel aus den Dampfdruckkurven. Die Übereinstimmung beider Methoden ist meist recht befriedigend. Auch aus den DE-Messungen folgt, daß Assoziation u. gegenseitige Bindung der Molekeln mit steigender Temp. abnehmen,



und daß sich die Gemische daher dem idealen Zustande nähern. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 77—93. 1/2. 1912. [4/12. 1911.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Marcel Guichard, *Über die in den festen Körpern gelösten Gase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 272; C. 1911. II. 1015.) Vf. untersuchte Phosphor, Cadmium, Zink, Kalium und Blei auf ihre Fähigkeit, Gase zu okkludieren u. dieselben beim Erhitzen wieder abzugeben. Er fand, daß P und Cd die gel. Gase beim Erhitzen rasch verlieren, Zn, K und Pb dagegen dieselben nur langsam wieder abgeben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 49—50. 20/1.) DÜSTERBEHN.

Alois F. Kovarik, *Beweglichkeit positiver und negativer Ionen in Gasen bei hohen Drucken.* Der Vf. bestimmte die Beweglichkeit positiver und negativer Ionen in trockener Luft, trockenem Wasserstoff und feuchter Kohlensäure. Zur Messung diente eine Methode, die sich auf die RUTHERFORDSche Gleichung für die Geschwindigkeit der Ionen zwischen zwei Platten stützt; die hierbei von der Theorie geforderte Annahme, daß auf einer der beiden Platten eine starke Oberflächenionisation existiert, wurde experimentell dadurch verwirklicht, daß als Ionisierungsmittel  $\alpha$ -Teilchen aus Ionium benutzt wurden, deren Bereich durch Anwendung der Gase bei hohem Druck reduziert war. Es wurde gefunden, daß bis hinauf zu 75 Atmosphären die Beweglichkeit in trockener Luft und trockenem Wasserstoff umgekehrt mit dem Druck variiert. In feuchter Kohlensäure ist das Prod. aus Beweglichkeit und Druck bei Drucken bis zu 40 Atmosphären konstant; bei höheren Drucken nimmt das Prod. ab, in dem Maße, wie sich das Gas dem fl. Zustand nähert. Als Mittelwerte für das Prod. aus Druck und Beweglichkeit wurden in dem Druckbereich, für welches dies Prod. Konstanz zeigt, für negative und positive Ionen folgende Werte gefunden: in trockener Luft 1,89, bzw. 1,346, in trockenem Wasserstoff 8,19, bzw. 6,20, in feuchter Kohlensäure 0,67, bzw. 0,705 cm/Sek. für einen Potentialgradienten von 1 Volt pro cm. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 154—61. 31/1. [11/1.\*] Manchester. The VICTORIA Univ.) BUGGE.

Edmond Bauer, *Über die Theorie der Strahlung.* Bekanntlich stehen die Verss. über die spezifischen Wärmen bei niederen Tempp. und über die Verteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers im Widerspruch mit der statischen Mechanik und der Elektrodynamik von MAXWELL. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit sind Theorien von PLANCK (vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 13. 138) und von NERNST (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 265; C. 1911. I. 1345) aufgestellt worden. Der Vf. diskutiert besonders die letztere Theorie und weist nach, daß die Hypothesen, auf welche sie sich stützt, eine notwendige Konsequenz der PLANCKSchen Theorie sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1466—69. [26/12.\* 1911]) BUGGE.

Matuschek und Nenning, *Über das Auftreten von chemisch wirksamen Strahlen bei chemischen Reaktionen.* Die Vff. beschreiben Verss., aus denen hervorgeht, daß bei chemischen Rkk. der verschiedensten Art Lichtwellen auftreten, bzw. daß ein Teil der bei den Rkk. frei werdenden Wärmeenergie in Lichtenergie umgewandelt wird. Ein Becherglas, auf dessen Boden ein Stern aus Stanniol aufgeklebt war, wurde mit Zink und Schwefelsäure beschickt und lichtdicht auf eine photographische Platte gestellt. Die nach einigen Stunden entwickelte Platte zeigte ein deutliches Bild. Statt der Stanniolformen wurden auch photographische Negative auf Glas verwendet; auch in diesem Falle wurden, zumal wenn das Zn



in Form einer Scheibe zur Anwendung kam, die auf der empfindlichen Platte zugewendeten Seite gerippt war, scharfe Positive erhalten. Statt Schwefelsäure benutzten die Vf. auch verd. Salzsäure und Salpetersäure, statt Zn auch Scheiben aus Kupfer, Zinn und Blei. Am geringsten war die Lichtentw. bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Blei. Außer von rein chemischen Umständen hängt die zur Erzielung deutlicher Bilder erforderliche Expositionsdauer von der Beschaffenheit der Oberfläche des Metalles und von seiner Entfernung von der lichtempfindlichen Platte ab. Weitere Verss. wurden mit folgenden Rkk. ausgeführt: Einw. von Säuren, bezw. Wasser auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Kaliumhydroxyd; B. von Calciumhydroxyd aus  $\text{CaO}$  und W., Zers. von Calciumcarbid durch W., B. von Ammoniumamalgam, Einw. von verd.  $\text{HCl}$  auf Natriummetasilicat, Erhärten von Zement und Gips. In allen Fällen zeigte sich das Vorhandensein chemisch wirksamer Strahlen. — Vielleicht wäre es möglich, unter bestimmten Bedingungen auf photographischem Wege Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichsweise zu messen. (Chem.-Ztg. 36. 21. 6/1.) BUGGE.

**K. W. F. Kohlrausch und E. v. Schweidler**, *Über die experimentelle Untersuchung der Schwankungen der radioaktiven Umwandlung*. Vorläufige Mitteilung. Die Vf. konnten mittels des ELSTER-GETTELSCHEN Einfadenelektrometers ohne Kompensations- und Differentialmethode die Schwankungen der radioaktiven Umwandlung bei einfacher Aufladung konstatieren. Die ionisierende Wrkg. der einzelnen  $\alpha$ -Partikel läßt sich durch ruckweise Bewegungen des Elektrometerfadens erkennen. Eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen Resultate mit theoretischen Erwartungen hat sich noch nicht ergeben. (Physikal. Ztschr. 13. 11—14. 1/1. 1912. [16/10. 1911.] Wien. Univ. II. physik. Inst.) BUGGE.

**Erich Regener**, *Einfluß der Form des Kondensators auf die Form der mit  $\alpha$ -Strahlen erhaltenen Sättigungskurve*. Der von MOULIN beobachtete Effekt (Einfluß des Parallelismus von Strahlen und Feld auf die Sättigungskurve der  $\alpha$ -Strahlen spricht dafür, daß der ebene Kondensator sich am besten zur Ermittlung von Sättigungskurven eignet. Durch Verminderung des Plattenabstandes bewirkt man eine Verbesserung der Sättigungskurven. (Le Radium 8. 461—64. Dez. [27/11.] 1911. Berlin. Phys. Lab.) BUGGE.

**Th. Laby und P. W. Burbidge**, *Die Natur der  $\gamma$ -Strahlen*. Wie von v. SCHWEIDLER gezeigt worden ist, unterliegt die auf die  $\alpha$ -Strahlen zurückzuführende Ionisation unter gewissen Bedingungen gewissen Schwankungen. Es wurde der Vers. gemacht, Diskontinuitätseffekte auch bei  $\gamma$ -Strahlen nachzuweisen. Die Ergebnisse dieser Verss. lassen sich entweder so deuten, daß die Strahlen des Radiums aus fortgeschleuderten Teilchen bestehen, oder in dem Sinne, daß die Zahl der Ionen, die in Luft von einer konstanten Strahlungsquelle erzeugt wird, variieren kann. (Le Radium 8. 464—65. Dez. [2/12.] 1911. Cambridge. Univ. Lab. THOMSON.) BUGGE.

**J. de Kowalski**, *Untersuchungen über die Phosphoreszenz organischer Verbindungen bei niedriger Temperatur*. Zusammenfassung früherer Arbeiten; vgl. S. 548. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 1—27. 15/1. 1912. [Dez. 1911.] Freiburg [Schweiz]. Univ. Phys. Inst.) BUGGE.

**Émile Giurgea**, *Untersuchungen über das Kerrphänomen in Dämpfen und Gasen*. Der Vf. versuchte, die Frage zu entscheiden, ob Dämpfe u. Gase ebenso wie fl. u. feste Dielektrika imstande sind, im elektrischen Felde eine Dichte-



änderung zu erleiden, d. h. doppeltbrechend zu werden. Untersucht wurden Dämpfe von *Bromäthyl*, *Schwefelkohlenstoff*, *Kohlenstofftetrachlorid* etc., denen Kohlensäure unter 2—3 Atmosphären Druck zugefügt wurde. Es gelang, mittels der Interferenzmethode das *Kerrphänomen* nachzuweisen; der Größenordnung nach stimmte die beobachtete Doppelbrechung überein mit dem Wert, den man mit Hilfe der von LIPPMANN aufgestellten Formel erhält. Berechnet man nach derselben Formel den für reine Kohlensäure (auch im komprimierten Zustaud) zu wartenden Effekt, so ergibt sich, daß die ihm entsprechende Verschiebung der Interferenzbanden der Beobachtung bezw. Messung nicht mehr zugänglich sein kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1461—64. [26/12.\* 1911].) BUGGE.

A. Cotton, *Der positive Zeemaneffekt in Gasen und die Theorie von Ritz*. (Vergl. S. 320.) Wie der Vf. gezeigt hat, läßt sich die RITZsche Theorie auf die Zirkularpolarisation der magnetischen Komponenten bei Beobachtung in der Richtung der Kraftlinien anwenden. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach dem Sinne dieser Zirkularschwingungen erörtert. Es wird gezeigt, daß der Longitudinaleffekt negativ oder positiv ist, je nachdem die Wirbelbewegung der Atome den Sinn der AMPÈRESchen Ströme hat oder den entgegengesetzten. Ferner werden einige Fälle von positivem Zeemaneffekt untersucht, die in einfacher Weise nach den Anschauungen von RITZ erklärt werden können. (Le Radium 8. 449—56. Dez. [7/11.] 1911. École Normale Sup. Lab. de Phys.) BUGGE.

R. Fortrat, *Bemerkungen über die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes*. Der Vf. zeigt einen Weg, auf dem man zu den Formeln, die RITZ aufstellt, ohne Benutzung der Gleichungen von LAGRANGE gelangen kann. (Le Radium 8. 456—58. Dez. [15/11.] 1911. Zürich. Polytechnikum. Phys. Lab.) BUGGE.

P. Zeeman, *Der allgemeine Fall der magnetischen Zerlegung der Spektrallinien und seine Anwendung in der Astrophysik*. Kurze Darlegung der Erscheinungen u. der Theorie des elementaren longitudinalen und transversalen Zeemaneffektes, und zwar des direkten u. inversen. Die Haupterscheinungen des inversen Effektes hat Vf. neuerdings in einer gemeinsam mit Winawer unternommenen Unters. demonstriert, wobei ein Kunstgriff gestattete, gleichzeitig drei Streifen zu beobachten, von denen zwei den Einfluß je einer polarisierten Lichtart, der dritte die Effekte in natürlichem Lichte zeigten. Vf. unterscheidet drei Phasen des Phänomens je nach der D. des Dampfes. Die Unterss. beziehen sich zunächst auf die beiden Hauptfälle des longitudinalen und transversalen Effektes. Doch hat in neuerer Zeit die Unters. der magnetischen Wrkg. in einer zum Felde schrägen Richtung eine Bedeutung für die Astrophysik gewonnen. Die elementare Theorie von LORENTZ fordert in diesem Falle das Auftreten von elliptisch polarisiertem Licht. Dieses ist auch von RIGHI nachgewiesen worden. Doch ist die elementare Theorie nur auf Triplets und auch da nicht allgemein anwendbar. Bei der allgemeineren Theorie geht VOIGT von der Absorption (inverser Effekt) als der einfacheren Erscheinung aus und geht dann mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Gesetzes zur Emission über. Wenn die Komponenten des Triplets nicht deutlich getrennt sind, so lehrt die allgemeinere Theorie, daß die Achsen der Schwingungselipsen der äußeren Komponenten gegen die Vertikale geneigt sind. Nach der elementaren Theorie würden die großen Achsen der Ellipsen mit der Vertikalen zusammenfallen. Vf. hat gemeinsam mit Winawer diese geneigte Lage beim inversen Effekt für die beiden D-Linien des Na zeigen können. Wenn man die D. des Dampfes sehr gering macht, findet man die Ellipsen der elementaren Theorie wieder. Nach LORENTZ besteht auf Grund der allgemeinen Theorie ein Grenzwinkel für die Neigung der Kraftlinien gegen



die Strahlrichtung, der ziemlich sprungweise die Gebiete des angenähert transversalen und longitudinalen Effektes voneinander trennt. Experimentell geht dies aus Verss. hervor, bei denen ungewohnterweise nichtpolarisierte Komponenten auftreten. Die lineare Beziehung, welche den Betrag der Zerlegung mit der magnetischen Feldstärke verbindet, ist so genau linear, daß sie zur Messung der Intensität von Magnetfeldern dienen kann.

Nach HALE zeigt das Spektrum der *Sonnenflecken* die charakteristischen Eigentümlichkeiten des inversen Zeemaneffektes. Der Hauptcharakter war bei den zuerst beobachteten Linien in der Mitte der Sonnenscheibe der des Longitudinaleffektes. HALE gelang es, entsprechend der Forderung der Theorie, nachzuweisen, daß am Rande der Sonnenscheibe der Transversaleffekt auftritt. Aus den Beobachtungen errechnen sich auf der Sonne Felder bis 4500 Gauß. Die äußeren Komponenten der Triplets zeigen elliptische Polarisierung entsprechend der Tatsache, daß auf der Sonne die Linien magnetischer Kraft nicht streng parallel dem Radius verlaufen. Gälte die elementare Theorie, so könnte man aus den Beobachtungen eine Karte des Magnetfeldes auf der Sonne anfertigen. Doch ist sie nicht streng anwendbar, weil die Komponenten der Sonnenfleckenlinien niemals scharf getrennt sind. (Physikal. Ztsch. 13. 86—95. 15/1. 1912. [Okt. 1911.] Vortrag vor der Société française de Physique vom 19/4. 1911.)

Byk.

W. Nernst, *Thermodynamik und spezifische Wärme*. Aus der experimentell gefundenen Tatsache, daß die spezifische Wärme der festen Stoffe bei tiefen Temperaturen sehr klein wird, könnte man vielleicht schließen, daß es entgegen früheren Anschauungen leicht sein würde den absoluten Nullpunkt zu erreichen, da der Entziehung kleiner Wärmemengen durch Arbeitsleistung bei tiefen Temp. eine beträchtliche Temperaturabnahme entsprechen müßte. Dies widerspricht aber, wie der Vf. nachweist, dem zweiten Hauptsatz, mithin muß die Leistung endlicher, mit Temperaturerniedrigung verknüpfter Arbeitsmengen bei sehr tiefen Temp. unmöglich sein. Daraus folgt unmittelbar das Wärmetheorem des Verf., sowie das Verschwinden des Ausdehnungskoeffizienten fester Stoffe am absoluten Nullpunkt. Ferner ergibt sich, daß der durch die absolute Temp. dividierte Peltiereffekt bei sehr tiefen Temp. von gleicher Ordnung unendlich klein wird wie die spezifische Wärme. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 134—40. [1/2.\*]) SACKUR.

A. Eucken, *Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen*. Überlegungen von NERNST, sowie Messungen des Vfs. über die Wärmeleitfähigkeit und des Reibungskoeffizienten (S. 318) ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß die spez. Wärme des  $H_2$  bei tiefen Temp. stark abnehmen müßte. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde folgendermaßen verfahren: Eine bestimmte Menge  $H_2$  wurde unter Druck mittels einer Capillare in ein kleines Stahlgefäß eingeführt und dessen spez. Wärme sowohl leer wie mit Wasserstoff gefüllt in dem von NERNST beschriebenen App. bei verschiedenen tiefen Temp. gemessen (Ann. der Physik [4] 36. 395; C. 1911. II. 1718). Aus den direkt gemessenen Werten der spez. Wärme wurde unter Benutzung einer Formel von D. BERTHELOT auf die Molekularwärme  $C_v$  des Wasserstoffs im idealen Gaszustande extrapoliert. Die Resultate sind folgende:

$T =$	35°	45°	60°	70°	85°	91°	110°	196,5°	273,1°
$C =$	2,98	3,00	2,99	3,10	3,21	3,25	3,62	4,39	4,84

Man erhält also das sehr bemerkenswerte Resultat, daß die spez. Wärme dieses zweiatomigen Gases von etwa 60° absol. abwärts genau den für einatomige Gase gültigen Wert 2,98 besitzt. Die Deutung dieses Ergebnisses muß noch offen ge-



lassen werden. Der Temperaturabfall ist steiler als man es nach der Formel von EINSTEIN erwarten müßte. Möglicherweise besteht zwischen den Atomen eine Kraft, die nur bei sehr tiefen Temp. streng elastisch ist, bei höheren dagegen stärker als der Abstand der Atome wächst und bei Annäherung an einen Grenzwert des Atomabstandes unendlich wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 141—51.)  
SACKUR.

E. Podszus, *Zur Frage der Sinterung und Frittung*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei einfachen Stoffen kommen als Ursachen der Sinterung im wesentlichen in Betracht: die Oberflächenspannung und der Dampfdruck. Die Oberflächenspannung kann bei höherer Temp. auch bei festen Stoffen eine Wrkg. ausüben, da selbst spröde Stoffe in der Nähe ihrer FF. zunehmend erweichen, wie die Deformation dünner Stäbe von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  beim Erhitzen unterhalb ihres F. zeigt. Eine Veränderung der Oberflächenkräfte beeinflußt die Sinterung stark. Vf. stellte Röhren (z. B. 2 mm Durchmesser, 0,2—0,5 mm Wandstärke, 40 mm Länge) aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  her, erzeugte in ihnen unter gleichzeitigem Erhitzen einen Quecksilberdampfbogen und fand, daß die Sinterung auffallend stärker war als beim Erhitzen der nur evakuierten Röhren. — Der Dampfdruck beeinflußt die Sinterung nur bei solchen Stoffen, die eine größere Dampftension zeigen, in merklicher Weise. Größere Effekte erzielt man durch Zusatz eines Sinterungsmittels, d. h. eines Stoffes, welcher irgendwie eine Löslichkeit für den Grundstoff besitzt. Bei den obengenannten Stoffen wird durch Zusatz von Borsäure die Sinterung erleichtert. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. keram. Massen Heft 1. S. 2. Jan. 1912. [1/12. 1911.] Rixdorf.)  
GROSCHUFF.

L. Marino und C. Porlezza, *Über die Luminescenz des Phosphors*. Vorlesungsversuche. (Gazz. chim. ital. 41. II. 420—25. — C. 1911. II. 260.)  
BYK.

## Anorganische Chemie.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 1. *Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung*. Der Vf. untersuchte den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd. Die Verss. wurden bei 25° in paraffinierten und in nicht paraffinierten Gefäßen sowie bei 13—15° in nicht paraffinierten Glasgefäßen ausgeführt. Die Geschwindigkeit der Rk. wurde annähernd nach der Gleichung für Rkk. erster Ordnung berechenbar gefunden. Der Einfluß wächst mit wachsender Stärke des Präparats, jedoch langsamer als die Stärke. Zumal bei den Verss. bei 13—15° konnte eine eigentümliche Nachwrkg. der Bestrahlung beobachtet werden, die sich wenigstens zum Teil auf Veränderung der Wände des Reaktionsgefäßes durch die Bestrahlung zurückführen ließ. Der Temperaturkoeffizient des Strahleneinflusses wurde ähnlich wie bei photochemischen Rkk. zu 1,2 gefunden. Die Angabe von KERNBAUM, daß sich unter dem Einfluß der durchdringenden Strahlen des Radiums auch Wasserstoffsuperoxyd bildet, konnte bestätigt werden. Von der Gesamtenergie der Radiummenge wird dazu etwa  $\frac{1}{8000}$  von der verfügbaren Energie etwa  $\frac{1}{80}$  ausgenutzt. (Monatshefte f. Chemie 32. 1019—34. 11/11. [6/7.] 1911. Wien. Inst. f. Radiumforschung.)  
BUGGE.

R. J. Strutt und A. Fowler, *Im Zusammenhang mit der aktiven Modifikation des Stickstoffs stehende spektroskopische Untersuchungen*. II. *Spektra, welche Ele-*



mente und Verbindungen unter dem Einfluß des Stickstoffs entwickeln. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 219; C. 1911. II. 346.) Die Spektren, die bei der Einführung von Elementen oder Verbindungen in die leuchtende aktive Modifikation des Stickstoffs erzeugt werden, unterscheiden sich zwar nicht wesentlich von den auf andere Weise entstehenden Spektren, zeigen aber im allgemeinen eine bessere Entwicklung, zumal in den brechbareren Teilen. Die Spektren der Metalle stehen denen nahe, die im elektrischen Bogen erhalten werden, oder sie nehmen eine Mittelstellung zwischen den Bogen- u. den Flammenspektren ein. Beim Natrium zeigt in den Hauptserien die Linie  $\lambda$  3303 die größte Intensität; die D-Linien erscheinen fast ausgelöscht. Die Spektren, welche Jod, Zinnchlorid und Quecksilberjodid geben, ähneln sehr denen, welche man mit diesen Substanzen in Vakuumröhren erhält. Das Bandenspektrum von Cuprochlorid ist in aktivem Stickstoff vollständiger ausgebildet als in der Bunsenflamme; es enthält eine Bandenserie im Ultraviolett mehr, die wahrscheinlich in Beziehung zu den das Flammenspektrum konstituierenden Serien steht. Die Spektren, die Schwefel, Schwefelwasserstoff u. Schwefelkohlenstoff in aktivem Stickstoff aussenden, bestehen aus Banden, die ganz verschieden von den in Vakuumröhren erhaltenen sind, dagegen Ähnlichkeit mit den Banden der Schwefelkohlenstoffflamme in Luft zeigen. Das Cyanspektrum, das man mit Cyan u. andern Kohlenstoffverb. erhält, unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von dem Spektrum, das man in der Cyanflamme oder im Kohlenbogen beobachtet. Einige der Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß das Spektrum bei einem relativ niedrigen Druck erzeugt wird. Eine neue Gruppe von Banden tritt in der Nähe der brechbareren Seiten der Violettgruppen auf; diese Banden wurden auch bei der unter Phosphoreszenz vor sich gehenden Oxydation von Cyan in Ozon beobachtet. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 105—17. 31/1. 1912. [23/11.\* 1911.] South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.)

BUGGE.

A. Fowler und H. Shaw, *Der weniger brechbare Teil des Cyanspektrums und sein Vorkommen im Kohlebogen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vff. haben eine Neubest. der Wellenlängen der Banden ausgeführt, welche den weniger brechbaren Teil des Cyanspektrums bilden. Die Wellenlängen, darunter eine größere Anzahl bisher noch nicht registrierter, werden im Original tabellarisch mitgeteilt. Die „Köpfe“ der Banden lassen sich zu regelmäßigen Serien ordnen, die den Serien ähneln, welche das erste positive Bandenspektrum des Stickstoffs bilden. Bezüglich der relativen Intensitäten der Banden bestehen beträchtliche Unterschiede, je nachdem das Spektrum von der Flamme eines brennenden Gases, oder von einer Vakuumröhre, oder durch die Einw. aktiven Stickstoffs auf gewisse Kohlenstoffverb. (z. B. Tetrachlorkohlenstoff) erzeugt wird. Das komplexe Spektrum des Kohlebogens im Rot und Gelb ist fast ganz auf Cyan zurückzuführen. Das Cyanspektrum in der Sonne ist nicht intensiv genug, um Banden im Rot u. Gelb erkennen zu lassen. Ebenso unzulänglich sind entsprechende Beobachtungen an Kometen und Sternen vierter Größe. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 118—30. 31/1. 1912. [23/11.\* 1911.] South Kensington. Imp. Coll. of Science and Technology.)

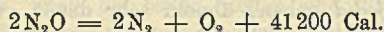
BUGGE.

J. W. Turrentine und Willis A. Gibbons, *Die elektrochemische Oxydation einiger Hydrazinsalze.* Vff. haben eine Reihe von elektrochemischen Oxydationsverss. von Hydrazincarbonat, -chlorid und -bromid angestellt. Aus den Verss. folgt, daß bei der elektrochemischen Oxydation des Hydrazinhydrochlorids keine Stickstoffwasserstoffsäure resultiert, welches die Arbeitsbedingungen auch immer sein mögen. Bei niederen Temp. u. niederen Stromdichten wird  $N_2$  und Wasser oder



HCl erhalten. Bei hohen Temp. und hohen Stromdichten resultiert  $\text{NH}_3$ . Die elektrochemische Oxydation von Hydrazincarbonat — unter Bedingungen, die die B. von Percarbonaten begünstigen — resultiert in der vollständigen Oxydation des Hydrazins. Die Reaktionswirkung der Hypochlorite auf Hydrazin macht die B. des höher oxydierten Oxychlorions wahrscheinlich.  $2\text{HClO} + \text{ClO} = \text{ClO}_2 + 2\text{HCl}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 36—49. Jan. 1912. [1. Dez. 1911.] Middlestown. Conn. Wesleyan Univ.) STEINHORST.

**Camille Matignon**, *Über die synthetische Bildung des Stickoxyduls*. Vf. studiert an Hand der NERNSTschen Formel das Gleichgewicht des Systems:



und kommt dabei zu dem Schluß, daß selbst bei  $2700^\circ$  und 3000 Atm. Druck aus N u. O nur  $1\%$   $\text{N}_2\text{O}$  gebildet wird. Wenn es praktisch möglich wäre, bei  $3000^\circ$  unter 3000 Atm. Druck zu arbeiten, und es gelänge, die hoch erhitzten Gase rasch genug abzukühlen, damit ein beträchtlicher Teil des  $\text{N}_2\text{O}$  der Zers. während der Abkühlung entgeht, so könnte man hoffen, die synthetische B. des  $\text{N}_2\text{O}$  mit Sicherheit nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 203—6. [22/1.\*].) DÜSTERB.

**Sir William Ramsay**, *Abhandlung über die Einatomigkeit von Neon, Krypton und Xenon*. Die bisher vorliegenden Messungen des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Neon, Krypton und Xenon bei konstantem Vol. und bei konstantem Druck sind nur mit unreinen Gasen ausgeführt worden. Der Vf. hat diese Messungen jetzt mit reinen Gasen wiederholt. Folgende Werte wurden gefunden: 1,642 (Neon), 1,689 (Krypton), 1,666 (Xenon). Diese Zahlen liegen sehr nahe bei dem für einatomige Gase geforderten Wert 1,667. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 100—1. 31/1. 1912. [23/11.\*] 1911.) BUGGE.

**Louis Hackspill und Robert Bossuet**, *Über neue Alkaliphosphide,  $\text{P}_5\text{M}_2$* . Läßt man im Vakuum überschüssiges Alkalimetall auf frisch destillierten P einwirken, so erhält man ein schwarzes Prod., welches bei längerem Erhitzen im Vakuum auf  $400\text{--}450^\circ$  das überschüssige Metall verliert u. in das Phosphid  $\text{P}_5\text{M}_2$  übergeht. Dargestellt wurden die entsprechenden Phosphide des Cs, Rb, K und Na. Zwischen  $0$  und  $100^\circ$  besitzen diese Körper die Farbe und das Aussehen des CdS, in fl. N sind sie gelblichweiß, bei  $450^\circ$  rotbraun. Gegen  $650^\circ$  beginnen die Körper unter Zers. zu schm.; im H-Strom tritt bereits bei  $300^\circ$  Abspaltung von P und B. eines schwarzen Phosphids ein. An der Luft verändern die Körper rasch ihre Farbe unter Entw. eines starken Lauchgeruches; durch W. werden sie bereits bei  $-15^\circ$  zers., wobei sich in der Hauptsache fester Phosphorwasserstoff neben wenig  $\text{PH}_3$  u. H, aber kein  $\text{P}_2\text{H}_4$  bildet. — Die D. des  $\text{Rb}_2\text{P}_5$  liegt nahe bei 2,5, diejenige des  $\text{K}_2\text{P}_5$  nahe bei 2, diejenige des  $\text{Na}_2\text{P}_5$  über dieser Zahl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 209—11. [22/1.\*].) DÜSTERBEHN.

**Icole**, *Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Graphits und des Schwefelkupfers bei verschiedenen Temperaturen*. Der Vf. arbeitete nach einer von LEES (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 50. 421) angegebenen Methode. Für die Wärmeleitfähigkeit des Graphits bei verschiedenen Temp. wurden folgende Werte gefunden: 0,0310 ( $79^\circ$ ), 0,04262 ( $142^\circ$ ), 0,07832 ( $261^\circ$ ), 0,13004 ( $375^\circ$ ). In ihrer Abhängigkeit von der Temp. wird die Leitfähigkeit durch folgende Formel wiedergegeben:  $K = 0,0384 - 9 \cdot 10^{-8} t + 93 \cdot 10^{-9} t^2$ . Beim Schwefelkupfer wird die Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temp. durch eine geradlinige Kurve dargestellt; sie ent-



spricht der Formel:  $K = 0,00106 + 43 \cdot 10^{-7} t$ . (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 137 bis 144. Januar.)

BUGGE.

D. Tschernobajew und L. Wologdine, *Über die Bildungswärmen einiger Silicate*. Im Verlaufe ihrer Unterss. über die Bildungswärmen der  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemische fanden Vff., daß verschiedene der von ihnen ermittelten Werte mit den früher von TSCHERNOBAJEW angegebenen nicht übereinstimmten. Eine Wiederholung der Bestst. der Bildungswärmen der Kalksilicate und Kalktonerdesilicate ergab folgende Werte:

$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ . . . . .	— 25,3 Cal.
$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ . . . . .	— 56,7 „
$3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . . . . .	— 77,5 „
$3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ . . . . .	— 89,9 „

Zieht man von diesen Zahlen die Zersetzungswärme des  $\text{CaCO}_3 = 42,7$  Cal. ab, so gelangt man zu folgenden Bildungswärmen:

$\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ . . . . .	+ 17,4 Cal.
$\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}$ . . . . .	+ 28,7 „
$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO}$ . . . . .	+ 50,2 „
$2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO}$ . . . . .	+ 50,2 „
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	— 12,0 „

Die Bildungswärme des wasserfreien Kaolins,  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , wird also negativ sein, während ältere Verss. einen positiven Wert ergaben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 206—8. [22/1.\*].) DÜSTERBEHN.

L. M. Dennis und C. W. Bennett, *Fraktionierte Krystallisation der Pikrate der seltenen Erden*. Vff. haben Gemische seltener Erden, die Glieder der Yttrium-, Erbium- und Didymiumgruppe enthielten, untersucht, sowie Rückstände, die hauptsächlich Erden der Didymgruppe enthielten, u. die mit Erden — erhalten aus dem Ytterspat — gemischt wurden. Cer u. Thor wird mittels  $\text{HCl}$  entfernt; sodann werden die Oxalate der seltenen Erden hergestellt u. aus ihnen die Oxyde. Die Oxyde oder Hydroxyde werden mit Pikrinsäure in Rk. gebracht. 263 fraktionierte Krystallisationen sind von den Vff. angestellt, die eine Serie von 25 Endfraktionen ergab, die mittels des Spektroskopes untersucht wurden, u. bei denen nach Überführung in die Oxalate das Atomgewicht bestimmt wurde gemäß dem Verhältnis  $\text{R}_2\text{O}_3 : 3\text{C}_2\text{O}_3$ . In den ersten sechs Fraktionen haben sich Praseodym und Neodymium stark angesammelt, von der siebenten Fraktion an tritt eine Verminderung des Atomgewichts ein. In der 10. u. 19. Fraktion ist wiederum eine Anreicherung der beiden genannten Elemente eingetreten. Eine plötzliche Konzentration von Erbium und Holmium, sowie das gänzliche Fehlen dieser beiden Elemente in den ersten sechs Fraktionen ist bemerkenswert. Mittels der fraktionierten Krystallisation der Pikrate der seltenen Erden gelingt eine ziemlich gute Trennung des Praseodyms u. Neodymiums von Erbium u. Holmium, sowie eine Konzentration von Erbium u. Holmium unter Beimengung geringer Mengen von Gliedern der Didymgruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 7—10. Jan. 1912. (3/11. 1911). Ithaca. N. H. CORNELL Univ.) STEINHORST.

Arthur John Berry, *Die Destillation binärer Metallmischungen im Vakuum*. I. Isolierung einer Verbindung zwischen Magnesium und Zink. Bei der Dest. einer bekannten Menge Gold mit überschüssigem Cadmium erhielten HEYCOCK und NEVILLE (Trans. Chem. Soc. 61. 914) einen Rückstand, den sie als die Verb.  $\text{AuCd}$



betrachteten. Da VOGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 333; C. 1906. I. 1149) diesen Rückstand als einen Mischkristall von  $Au_4Cd_3$  mit Cd betrachtet, dessen zufällige Zus. der Formel  $AuCd$  entspricht, so nimmt Vf. die Destillationsverss. wieder auf. Es wurde eine bestimmte Menge  $Mg$  mit einem Überschuß von Zn in eine Röhre aus Jenenser Glas gebracht. Dann wurde mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und ein sehr hohes Vakuum durch Cocosnußkohle erreicht, die mit fl. Luft gekühlt wurde, worauf die Röhre abgeschmolzen und an einem Ende 6—7 Stdn. stark erhitzt wurde. Im kühleren Teile schied sich ein Metalldestillat ab, dessen Zn-Gehalt mit 85,2 und 84,8%, Zn der Verb.  $MgZn_2$  entspricht. Die Existenz von  $MgZn_2$  ist bereits auf thermischem Wege festgestellt worden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 67—71. 22/12. [20/10. 23/11.\*] 1911. National Physical Laboratory.)

MEYER.

B. Jost, *Explosion von Radiumbromid durch Einwirkung von Wasser*. Bei der Anfertigung von Spinthariskopen beobachtete Vf. mehrmals ein explosionsartiges Zerspringen, wenn altes und sehr reines Radiumbromid auf eine schwach angefeuchtete Nadel gespießt wurde. Hierbei erhielt der Fluoreszenzschirm im Dunkeln das Aussehen des gestirnten Himmels, wenn auch die einzelnen Punkte nur schwach leuchteten. Durch die Explosion wurde eine ziemlich heftige Augenentzündung hervorgerufen. Vf. glaubt, daß eine Explosion nur dann eintritt, wenn sehr wenig W. hinzutritt, so daß das Salz erweicht. Die okkludierte Emanation ist dann vermöge ihrer Spannung in der Lage, den jetzt geringeren Widerstand zu überwinden und das Salzkörnchen auseinander zu treiben. (Chem.-Ztg. 36. 138. 3/2. Duisburg.)

ALEFELD.

Volkmar Kohlschütter, *Über Bildungsformen des Silbers*. (Erste Abhandlung.) Das elementare Silber zeigt eine ausgeprägte Fähigkeit, in mannigfaltigen Formen zu erscheinen. Man glaubte in ihnen früher allotrope Modifikationen zu sehen, doch kann diese Ansicht jetzt als widerlegt gelten. Vf. untersucht nun die Frage nach dem ursächlichen Zusammenhang in den Fällen, wo Verschiedenheiten natürlicher Formen mit bestimmten Bildungsvorgängen verknüpft sind.

*Über das Spiegelsilber*. (Mitbearbeitet von Emilie Fischmann.) Alle bisherigen Angaben über das Entstehen von Silberspiegeln sind rein empirisch und zeigen, daß auch die Eigenschaften der in Form von Spiegeln erhältlichen Silberabscheidungen untereinander noch beträchtlich differieren können. Es ergibt sich daraus für das Studium des Spiegelsilbers die doppelte Aufgabe, seine B. auf chemisch und physikalisch definierte Bedingungen zurückzuführen und sein Wesen genau zu kennzeichnen sowie sein Verhältnis zu anderen Formen des Silbers klarzulegen.

I. Der Vorgang der Spiegelsilberbildung. Als Reduktionsmittel wurden Formaldehyd, Acetaldehyd, Traubenzucker, Milchsücker, Weinsäure, Wasserstoff u. Hydrazin, als Silberlsg. ammoniakalisch gemachte Silbernitratlsgg. benutzt. Für solche Lsgg. wird zunächst die tatsächliche Zus., Konzentration der Silber- und Hydroxyionen bestimmt. Die Messungen ergeben, daß nur ein sehr geringer Teil des Silbers in Form von  $Ag$ -Ionen vorhanden ist, u. daß sich daneben eine relativ große Menge von Hydroxyionen vorfindet.

Nach Ansicht der Vf. lassen sich nun alle für die B. von Spiegelsilber besonders geeigneten Rkk. auf die Oxydation derselben oder nahe verwandter Stoffe (nämlich einiger Aldehyde) zurückführen, während zugleich hochmolekulare oder kolloide Substanzen einer von Fall zu Fall verschiedenen Art entstehen. Die Unterss. über die günstigsten Bedingungen der Spiegelbildung ergaben, neben gewissen Verschiedenheiten verschiedener Glassorten, daß alles, was einer Solbildung entgegenarbeiten würde, auch der Spiegelbildung ungünstig ist, dagegen ist nicht



alles, was die Solbildung fördert, auch der Spiegelbildung zuträglich. Eine allgemeine Bedingung für die Spiegelabscheidung ist, daß der Reduktionsvorgang mit hinreichender Langsamkeit erfolgt. Die Vff. geben dann einige Konzentrationsvorschriften.

Das Reduktionspotential wurde für die verschiedenen Reduktionsmittel gemessen, es ergab sich aber, daß die in den Potentialen zum Ausdruck kommende Triebkraft der Rk. nicht für die Spiegelbildung maßgebend ist, indem zu den für diesen Zweck geeigneten Substanzen sowohl sehr starke, als auch ziemlich schwache Reduktionsmittel gehören. Wichtig ist, daß die Reaktionsgemische durch ihre besondere chemische Beschaffenheit die Rk. sehr langsam gestalten. Dies beruht darauf, daß in den ammoniakalischen Silberlsgg. Silberoxyd, das eigentliche Oxydationsmittel, nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden ist, u. aus dem Komplex zwar mit großer, aber doch nicht unmeßbarer Geschwindigkeit nachgeliefert wird. Bei Verwendung von Mischungen mit Milchzucker, Traubenzucker und Weinsäure werden aber auch die eigentlich reduzierenden Agenzien erst allmählich oder stufenweise gebildet. Andererseits kann man die Rk. verlangsamen, wenn man die Viscosität des Lösungsmittels erhöht. In dieser Richtung wirken auch die schon von LIEBIG empfohlenen kleinen Zusätze von Kupfersalzen, an dessen Stelle auch Bleisalze, oder noch besser Zinksalze treten können. Die Wrkg. dieser fremden Metallsalze beruht auf der B. kleiner Mengen kolloider Hydroxyde.

Es wird dann eingehend der Einfluß der Gefäßwände auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, ohne daß sich ein ausgesprochener allgemeiner Einfluß feststellen ließ. Die Bevorzugung der Grenzfläche zwischen Glas und Fl. für die Spiegelbildung erklärt sich daraus, daß Silberhydroxyd aus Lsgg. durch die Gefäßwände relativ stark adsorbiert wird. Hierauf beruht auch der Unterschied verschiedenartiger Gläser und das feste Haften des Spiegelsilbers am Glas. Aber auch die Reduktionsmittel müssen adsorbiert werden. Da nun die Adsorption eines Stoffes im engsten Zusammenhang mit der Oberflächenspannung steht, haben die Vff. für die hier in Betracht kommenden Substanzen die Oberflächenspannung ihrer Lsgg. mit Hilfe der Capillaranalyse gemessen und haben hierbei gefunden, daß dieselben Stoffe, die, direkt oder indirekt, als Reduktionsmittel in Wirksamkeit treten, d. h. die Aldehyde, auch die Oberflächenspannung vermindern und daher adsorbiert werden. Noch wichtiger ist vielleicht, daß die anfängliche Oberflächenspannung einiger der untersuchten Lsgg. mit der Zeit eine sehr bemerkbare Abnahme erfährt. Es entstehen also in diesen Fl. allmählich Prodd., die in sehr geringer Menge die Oberflächenspannung stark herabsetzen, also vorwiegend in die Grenzschichten übergehen. Die Fähigkeit, Stoffe solcher Art auszuschcheiden, bedingt vielleicht überhaupt, daß die Abscheidung in Gestalt der charakteristischen, anscheinend homogenen Metallhaut erfolgt. Auf jedem Fall verursacht die Verschiedenartigkeit dieser Prodd. bei den einzelnen Verf. die Verschiedenheit der Spiegel. In allen Fällen bestimmen also jene Fremdstoffe, die mit dem chemischen Vorgang der Reduktion nichts zu tun haben, ausschlaggebend die Art der Ablagerung. In dieser Beziehung wurden Zusätze verschiedener Kolloide u. Metallsalze geprüft, die, wie schon erwähnt, ebenfalls durch B. kolloider Hydroxyde wirken.

Chemisch ist das Spiegelsilber einheitlich; es enthält also keine wesentlichen Fremdbestandteile, und auch von den zugesetzten Metallsalzen gehen keine analytisch nachweisbaren Mengen in den Spiegel über. Ebenso wenig konnte Silberoxyd in den Spiegeln nachgewiesen werden.

II. Eigenschaften und Verhalten des Spiegelsilbers. Die mikroskopische und ultramikroskopische Unters. ergibt, daß das Spiegelsilber amorph ist. Mikroskopisch erscheinen die Spiegel völlig homogen, ultramikroskopisch sind



sie jedoch leicht auflösbar und zeigen dann sehr charakteristische Verschiedenheiten.

Der Silberspiegel haftet fest auf dem Glase. Er wird weder durch Schütteln oder Stehen mit W., noch durch Alkalien und Ammoniak (unter Luftabschluß) verändert. Hingegen genügen sehr verd. SS., um ein Ablättern von der Wand zu erzielen. Chemisch wird das Silber hierbei nicht verändert, denn in der Fl. ist niemals gel. Silber nachzuweisen. Salze verhalten sich verschieden. Neutrale Salze sind im allgemeinen ohne Einfluß, nur Halogensalze bedingen eine rasche Ablösung; saure und hydrolytisch stark gespaltete Salze wirken wie SS. Dies erinnert sehr auffällig an das Verhalten kolloider Stoffe gegen Elektrolyte. Hierüber sind im Original verschiedene Verss. mitgeteilt. Es wird dann eine Reihe von physikalischen Messungen des Spiegelsilbers (Leitfähigkeit, Widerstandsänderung u. a.) mitgeteilt, die ergeben, daß hier ganz charakteristische Unterschiede im Verhalten der nach verschiedenen Verff. hergestellten Spiegel bestehen. Die Messungen lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Ihre Deutung ergibt der folgende Abschnitt.

III. Die Natur des Spiegelsilbers. Offenbar liegt im Spiegelsilber eine — vielleicht besondere — Stufe oder Art kolloider Zerteilung vor. Die disperse Natur des Spiegelsilbers ist durch die ultramikroskopische Unters. erwiesen, seinen besonderen Charakter aber erhält es durch die Verb. der Dispersität mit den Eigenschaften zusammenhängender Metalle, die dadurch bedingt werden, daß die durch den Bildungsvorgang in eine Ebene gepreßten Teilchen in nahe Berührung gebracht werden. Das plötzliche Auftreten und rapide Anwachsen der Leitfähigkeit bei der Spiegelbildung wird dadurch erklärt, daß die Ablagerung in diskreten Teilchen erfolgt, deren Zwischenräume mit der Zeit überbrückt werden. Die Zunahme der Leitfähigkeit eines fertigen Spiegels entspricht der spontanen Koagulation der Metallsole, diejenige unter Einfluß von S. deren Elektrolytfällung; beide bedeuten nichts anderes als die Annäherung disperser Materie an den Zustand des festen Metalles. Dieser ist aber auch bei dem Spiegelsilber noch nicht erreicht, denn die Leitfähigkeit bleibt immer noch wesentlich hinter der der gleichen Menge kompakten Metalles zurück. Die Leitfähigkeitsbestst. ergeben, daß die Dichtigkeit des Silbers mit dem Reduktionsverf. wechselt. Diese Unterschiede werden verursacht durch jene Stoffe, die, ohne an der eigentlichen Rk. beteiligt zu sein, das Zusammengehen des dispers ausgeschiedenen Metalles zu einem kompakteren Zustand verhindern, aber nicht in nachweisbarer Menge in das Spiegelsilber übergehen; sie werden als „dirigierende“ Stoffe bezeichnet. Es scheint, daß nicht nur kolloide, sondern auch molekular zerteilte Stoffe „dirigierend“ wirken können. So kann man die Spiegelbildung mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel durch Zusatz von ziemlich großen Ammoniumsalzmengen noch bei Konzentrationen erreichen, die sonst nur pulveriges Silber abscheiden.

Auch die dem Spiegelsilber nahestehenden, durch Zerstäubung einer Silberkathode bei der Glimmentladung in verd. Gasen erhaltenen Silberschichten variieren in der Zerteilungsart mit der Natur des Gases in der Röhre. (LIEBIGS Ann. 387. 86—145. 30/1. 1912. [8/10. 1911.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) POSNER.

G. D. Hinrichs, *Über das wahre Atomgewicht des Silbers, berechnet aus den Laboratoriumsarbeiten eines ganzen Jahrhunderts.* (Vgl. S. 1.) Vf. berechnet aus 393 Abweichungen, herrührend aus 4 Rkk. des Ag als wahres At.-Gew. des letzteren den Wert 108. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 211—13. [22/1.\*])

DÜSTERBEHN.

Bice Finzi, *Über die Bildung von komplexen Verbindungen von Silber- und Quecksilbersalzen.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß Ag-Salze durch  $HgCl_2$



nicht quantitativ gefällt werden, sondern daß ein Teil des gebildeten  $\text{AgCl}$  in Lsg. bleibt. Da es ausgeschlossen schien, daß das nicht gefällte  $\text{AgCl}$  kolloidal gelöst war, gingen die Verss. des Vf. dahin, den Grund der Löslichkeit festzustellen. Die vollständige Fällung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  verlangt theoretisch folgende Mengenverhältnisse:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{HgSO}_4 + 2\text{HCl}$ . Gearbeitet wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. mit immer steigenden Mengen von  $\text{HgSO}_4$  und stets gleichbleibenden Mengen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  unter Innehaltung des Volumens der Mischung von 200 ccm. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Ergebnissen der Bestat. sieht man, daß mit steigender  $\text{Hg}$ -Konzentration die Löslichkeit von  $\text{AgCl}$  steigt. Das Filtrat von  $\text{AgCl}$  gab mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  Fällung, nicht aber mit Alkalisalzen. — Bei allen Fällen konnte beobachtet werden, daß die beim Eintropfen der  $\text{HCl}$  zuerst entstehenden Ndd. sich wieder auflösten, ob nun das  $\text{Hg}$ -Salz als Sulfat, Acetat oder Nitrat vorlag. Es gelang Vf., aus den Lsgg. komplexe Verb. zu isolieren, welche in ihrer Zus. dem schon länger bekannten Silberquecksilbernitrat,  $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , entsprachen. (Gazz. chim. ital. 41. II. 538—43. 5/12. [31/7.] 1911. Parma. Chem. pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Bice Finzi**, *Über einige basische Silber-Quecksilberverbindungen*. Vf. hat konstatiert, daß sich  $\text{HgO}$  in Lsgg. von  $\text{Ag}$ -Salzen auflöst. So vermögen 100 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  13 g  $\text{HgO}$  zu lösen. Läßt man die Lsg. einige Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, so fällt ein schmutzigweißer Nd. aus, der am Lichte sich rapid zersetzt, so daß er nicht untersucht werden konnte. Die Löslichkeit von  $\text{HgO}$  durch  $\text{Ag}$ -Salze betrug beim Nitrat 15,6 : 100, beim Acetat nur 1,137 : 100. Gearbeitet wurde stets in sehr verd. Lsgg. Die resultierenden Lsgg. hatten stets eine ausgesprochen alkal. Rk., jedoch war es nicht möglich, die gebildeten komplexen Verb. durch Ausfällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu isolieren. Die Ndd. waren stets  $\text{Ag}$ -frei. Besseren Erfolg hatten die Verss., wenn in heiß gesättigter  $\text{Ag}$ -Salz-Lsg. gearbeitet wurde. Beim Erkalten kristallisierte dann die komplexe Verb. aus. So gelang es, die Verb.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HgO}$  u.  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{HgO}$  zu isolieren. Die Alkalinität betrug bei ersterer auf 100 g 13,80 g  $\text{HCl}$ , bei letzterer 24,25 g  $\text{HCl}$ . (Gazz. chim. ital. 41. II. 543—49. 5/12. [31/7.] 1911. Parma. Chem. pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Marcel Guichard**, *Über die Extraktion der Gase des Kupfers durch die Hitze*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 50—53. 20/1. — C. 1911. II. 937.) DÜSTERBEHN.

**Erich Regener**, *Über die Zeitkonstante des Poloniums*. Die Tatsache, daß man mit  $\alpha$ -Strahlen nur schwierig einen vollkommenen Sättigungsstrom erhält, erschwert sehr die genaue Best. der Zeitkonstanten des *Poloniums*. Indem der Vf. für ein Poloniumpräparat in bestimmten Zeitintervallen und mit verschiedenen Feldern den Sättigungsstrom maß, konnte er feststellen, daß der durch die Sättigung bewirkte Fehler einen zu hohen Wert für die Periode ergibt. Der wahrscheinliche Wert für  $T$  ist 136 Tage; das entsprechende  $\lambda$  ist 0,005096. (Le Radium 8. 458 bis 461. Dez. [6/11.] 1911. Berlin. Phys. Lab.) BUGGE.

**Ludwig Wolter**, *Über einige Reaktionen und Verbindungen des Zinntetrafluorids*. Das von RUFF u. PLATO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 673; C. 1904. I. 855) dargestellte Zinntetrafluorid,  $\text{SnF}_4$ , bildet eine schneeweiße, aus kleinen Krystallnadeln bestehende, äußerst hygroskopische Verb.; sl. in W. unter starkem Zischen; die Lsg. trübt sich bei schwachem Erwärmen und wird beim Kochen vollständig hydrolysiert. Hydrate und Alkoholate konnten nicht erhalten werden. Wirkt gasförmiges  $\text{NH}_3$  bei  $43^\circ$  auf trockenes  $\text{SnF}_4$  ein, so entsteht die Verb.  $\text{SnF}_4 \cdot \text{NH}_3$ , ein weißes Pulver, das sich erst zwischen  $440$ — $450^\circ$  unter Entw. von  $\text{NH}_3$  zers.; es



hinterbleibt eine harte, gelbbraune M. von wechselnder Zus. Eine zweite Ammoniakverb.,  $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , stark lichtbrechende Krystalle, entsteht, wenn man das Tetrafluorid im zugeschmolzenen Rohr in einem mit Äther beschickten Ullmannrohr etwa 12 Stdn. auf  $120-130^\circ$  erhitzt. Beide  $\text{NH}_3$ -Verbb. sind ll. in W. Die Lsgg. trüben sich beim Stehen. Mit Pyridin am Rückflußkühler erhitzt, gibt  $\text{SnF}_4$  die Verb  $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ; feine Kryställchen. In Chinolin und Anilin ist  $\text{SnF}_4$  ll. beim Kochen; werden die Lsgg. mit Chlf. ausgeschüttelt, so bilden sich seidenartige, kristallinische Ndd. Trockener, gasförmiger  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt kaum ein, dagegen reagiert ein Gemisch von  $\text{SnF}_4$  und fl.  $\text{H}_2\text{S}$  heftig bei geringer Erwärmung im Einschlußrohr unter B. von  $\text{SnS}_2$  u. HF. Zinntetrachlorid gibt mit fl.  $\text{H}_2\text{S}$  die Verb.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{S}$ . Mit  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  gibt  $\text{SnF}_4$  die entsprechenden gasförmigen Phosphorfluoride  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  und  $\text{POF}_3$ . Von Na, Mg und fein verteiltem Fe wird das Tetrafluorid zum Metall reduziert. (Chem.-Ztg. 36. 165. 10/2.) JUNG.

E. Wedekind und C. Horst, *Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums*. Magnetochemische Untersuchungen. V. (IV.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2663; C. 1911. II. 1514.) Vff. haben die O- und S-Verbb. des Vanadiums in sämtlichen Wertigkeitsstufen qualitativ und quantitativ auf ihre Magnetisierbarkeit geprüft. — *Vanadiummonooxyd*, VO, erhält man bequem durch Reduktion des festen Oxychlorids  $\text{VOCl}$  beim Glühen in einem sorgfältig gereinigten  $\text{H}_2$ -Strom; die Umsetzung erfordert 12 bis 16 Stdn. VO ist ein rein schwarzes, amorphes Pulver; sehr beständig;  $D_{25}^{20} 5,758$ ; ist, namentlich im gepreßten Zustande, ein Leiter der Elektrizität. Löst sich in verd. SS. rein blau. — Der Vergleich der magnetischen Eigenschaften der 4 Oxyde zeigt, daß die Suszeptibilität  $\chi$  mit steigendem Sauerstoffgehalt, bezw. mit zunehmender Wertigkeit abnimmt. Die magnetischen Messungen wurden mit Hilfe der PASCALSchen Wage ausgeführt. Für VO ergab sich  $\chi = +50,06 \cdot 10^{-6}$ , für  $\text{V}_2\text{O}_3 +13,88 \cdot 10^{-6}$ , für  $\text{VO}_2 +3,73 \cdot 10^{-6}$  und für  $\text{V}_2\text{O}_5 +0,86 \cdot 10^{-6}$ . Demnach ordnen sich die Oxyde des Vanadiums nach zunehmender Suszeptibilität folgendermaßen:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , VO. Besonders bemerkenswert ist die relativ große Suszeptibilität des Monoxyds, namentlich im Vergleich zu derjenigen des Metalles; VO ist stärker magnetisch als  $\text{MnO}_2$ , Chromioxyd u. ca.  $\frac{1}{2}$ -mal so stark wie Ferrioxyd. In gepreßtem Zustande magnetisiert, zeigt VO deutliche Remanenz.

Von den Sulfiden sind sicher bekannt: VS,  $\text{V}_2\text{S}_3$  und  $\text{V}_2\text{S}_5$ . Bezüglich des *Disulfids*,  $\text{VS}_2$  (POGG. Ann. 22. 1), stellten Vff. fest, daß der aus einer sauren  $\text{VO}_3$ -Lsg. durch Schwefelammonium entstehende braune, schnell schwarz werdende Nd. der Hauptsache nach aus Oxydsulfid besteht. — *Monosulfid*, VS, erhält man durch Glühen von  $\text{V}_2\text{S}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom; doch dauert bei  $1100-1200^\circ$  die Reduktion fast 2 Tage und liefert kein reines Prod. Eine bequemere Darstellungsmethode ergab sich in der Einw. von reinem  $\text{H}_2\text{S}$  auf das Monoxyd:  $\text{VO} + \text{H}_2\text{S} = \text{VS} + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Umsetzung erfordert bei Rotglut nur einige Stdn. Das so gewonnene VS ist noch nicht ganz rein; es bildet ein unansehnliches, dunkelbraunes Pulver; unl. in Alkalien u. in HCl; l. in k., konz., sowie in w., verd.  $\text{HNO}_3$ ; relativ beständig; geht beim Erhitzen an der Luft unter  $\text{SO}_2$ -B. in Pentoxyd über. — *Vanadiumsesquisulfid*,  $\text{V}_2\text{S}_3$ , durch Erhitzen von  $\text{V}_2\text{O}_3$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom; schwarzes, amorphes Pulver. — *Vanadiumpentasulfid*,  $\text{V}_2\text{S}_5$ , durch Erhitzen von  $\text{V}_2\text{S}_3$  mit S im Rohr auf  $400^\circ$ ; schwarzes Pulver; l. in  $\text{HNO}_3$ . — Die magnetische Unters. der 3 Sulfide ergab für die spezifische Suszeptibilität  $\chi$  folgende Zahlen: VS:  $+7,22 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{V}_2\text{S}_3$ :  $+8,95 \cdot 10^{-6}$ , und  $\text{V}_2\text{S}_5$ :  $+12,56 \cdot 10^{-6}$ . Das *Oxydsulfid*, VOS, zeigte  $3,94 \cdot 10^{-6}$ . Die Unterschiede sind hier bei weitem nicht so groß wie bei den Oxyden; die Reihenfolge nach der Magnetisierbarkeit ist derjenigen der Oxyde entgegengesetzt. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die zweite Komponente von bestimmendem



Einfluß auf die Suszeptibilität von solchen einfachen Verbb. der paramagnetischen Metalle sein kann.

Die beobachteten Daten treten besonders deutlich hervor in einer im Original abgebildeten Kurventafel. Bemerkenswert ist, daß die Sulfide unter sich und Vanadium selbst auf einer geraden Linie liegen, während jedem Oxyd ein Knick in der Kurve zukommt. — Schließlich wurden noch 2 Verbb. untersucht, in denen das V zweifellos dreiwertig ist, das Nitrid VN und das Oxychlorid VOCl. Für ersteres ergibt sich  $\chi = +4,13 \cdot 10^{-6}$ , für letzteres  $+27,16 \cdot 10^{-6}$ . Beim VN hat offenbar der diamagnetische Stickstoff eine ungünstige Wrkg. — Aus den Messungen der Suszeptibilitäten der Oxyde u. Sulfide des V haben Vf. die Magnetonzahlen dieser Verbb. berechnet. Aus den im Original in einer Tabelle zusammengestellten Werten ersieht man, daß die Magnetonzahl mit der Suszeptibilität zu-, bzw. abnimmt, ohne daß Proportionalität bestände. Das Monoxyd hat die höchste Magnetonzahl, während das Pentoxyd die kleinste hat, die bisher an festen paramagnetischen Verbb. gefunden wurde. Überhaupt sind die Magnetonzahlen der V-Verbb. kleiner als die der Cr-, Mn- und besonders der Fe-Salze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 262—70. 10/2. [12/1.] Straßburg. Anorg. Abt. d. Chem. Inst.)

JOST.

Thomas A. Eastick, *Canadium*. Nach der Beschreibung von FRENCH (S. 481) ist das *Canadium* dem *Amarillium* von COURTIS so ähnlich, daß beide vielleicht sogar identisch sind. (Chem. News 105. 36. 19/1. [2/1.] Bridgeport, Conn. 1999 North Ave.)

FRANZ.

Witold Broniewski, *Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften der Aluminium-Legierungen*. Über den Inhalt der vorliegenden zusammenfassenden Arbeit ist in der Hauptsache schon nach früheren Veröffentlichungen referiert worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 853; Revue de Metallurgie 7. 341; C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1754; 152. 85; C. 1910. I. 417; II. 433. 1032; 1911. I. 798. — Der Vf. resumiert die Ergebnisse der Arbeit wie folgt: Unter den *Legierungen* des *Aluminiums* mit *Zink*, *Zinn* u. *Wismut* konnte eine definierte Verb. nicht aufgefunden werden. Auch ließ sich die Existenz der angeblichen Verbb.  $Al_4Sn$  u.  $AlSn$  nicht bestätigen. Von den Legierungen des Al mit *Magnesium*, *Silber* u. *Kupfer* konnten als Verbb. bestätigt werden:  $AlMg$ ,  $AlAg_3$ ,  $AlCu_2$ ,  $AlCu$  und  $AlCu_3$ . Neu gefunden wurden die Verbb.  $Al_2Mg_3$ ,  $Al_2Ag_3$  und  $Al_2Cu_3$ . Die Existenz der Verbb.  $Al_3Mg$ ,  $Al_3Mg_4$ ,  $AlMg_3$ ,  $AlAg$ ,  $Al_3Ag_4$ ,  $AlAg_2$ ,  $Al_3Cu_2$ ,  $Al_3Cu_4$ ,  $AlCu_4$  ließ sich nicht erweisen. Unter den Legierungen des Al mit *Eisen*, *Mangan* u. *Nickel* kommt der Charakter einer definierten Verb. den folgenden zu:  $Al_3Fe$ ,  $Al_3Mn$ ,  $Al_3Ni$ ; nicht erwiesen wurde er für  $Al_3Mn_2$ ,  $Al_3Ni$ ,  $AlNi_4$ ,  $AlNi_8$ . Bei den Legierungen, die aus den zwei definierten Verbb.  $AlCu_3$  und  $Al_2Ag_3$  gebildet werden, konnte die Ggw. einer dritten, auf Kosten der beiden definierten Verbb. gebildeten Phase konstatiert werden. Die photographische Registrierung des Widerstandes und der thermoelektrischen Kraft der Verb.  $AlCu_3$  bei Temp. zwischen 0 und  $900^\circ$  zeigte, daß sich mit Sicherheit nur eine einzige Strukturänderung nachweisen läßt, die wahrscheinlich bei ca.  $580^\circ$  vor sich geht. Eine große Anzahl kritischer Punkte bei anderen Temp. lassen sich auf eine Verzögerung der sehr langsamen Umwandlung oder auf Verunreinigungen zurückführen. Zwischen der Konstitution der Legierungen und der Form der Kurven für die thermoelektrische Kraft wird eine Beziehung aufgestellt u. an der Hand der untersuchten Legierungen verifiziert. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 5—125. Januar.)

BUGGE.

M. Levi-Malvano und O. Ceccarelli, *Das ternäre System Zink-Blei-Zinn*. Übersicht über die Literatur des genannten ternären Systems und seiner binären



Teilsysteme. Die Mischungen der drei Metalle gehören in das Gebiet der Systeme mit zwei fl. Phasen. Ein erstes schematisches Dreiecksdiagramm stellt die drei binären, eutektischen Punkte eines solchen Systems dar. Eine Kurve trennt das Gebiet in zwei Teile, das der vollkommenen Mischbarkeit und die Mischungslücke, in der zwei fl. Phasen koexistieren. Das Diagramm wird eingehend vom Standpunkt der Phasenregel aus diskutiert. Die drei Metalle wurden in einem Porzellantiegel geschmolzen, der sich in einem elektrischen Ofen befand. Dieser war durch einen Asbeststopfen verschlossen, und ein Thermometer, sowie ein Eisenrührer waren durch ihn hindurchgeführt. Der ternäre eutektische Punkt lag bei  $177^{\circ}$ . Die Temp., bei denen das binäre Eutektikum zu kristallisieren beginnt, sind für Gemische, deren Zus. einer Diagonale des Dreiecks entspricht, konstant. Das Zn kristallisiert ohne Unterkühlung u. unter merklicher Wärmeentwicklung. Die binären Eutektika geben eine schwache, aber zweifellose Wärmeentw. Der eutektische Haltepunkt zeigt sich stets in Form eines streng horizontalen Stückes auf der Abkühlungskurve. Die Versuchsdaten sind in Tabellen angeordnet, in denen die einer vom Zn-Punkt ausgehenden Diagonale entsprechenden Mischungen jeweils zusammengestellt sind. Es wird außer oben genannten eutektischen Temp. noch die Temp. der primären Krystallisation angegeben, die natürlich auch auf einer und derselben Diagonale von Punkt zu Punkt wechselt. Nun wird ein zweites Zustandsdiagramm gezeichnet, in das die experimentellen Daten genau eingetragen werden. Die Mischungslücke erscheint im Raumdigramm als ein schmaler Oberflächenstreifen, der anfangs sanft, dann ziemlich plötzlich steil abfällt. Die Lage der drei binären, eutektischen Kurven wurde angenähert aus der thermischen Analyse abgeleitet und mikroskopisch genauer bestimmt. Die Lage des ternären Eutektikums geht aus dem Schnittpunkt der beiden eutektischen Linien Zn-Pb und Zn-Sn hervor. Auch hier wurde das Resultat mit Hilfe des Mikroskops kontrolliert, ohne daß es indes gelang, eine Legierung zu erhalten, die nur aus ternärem Eutektikum bestand. 6 verschiedene Mikrophotographien zeigen die Struktur der verschiedenen erstarrten Gemische. (Gazz. chim. ital. 41. II. 269 bis 282. 8/11. [9/9.] 1911.)

BYK.

**M. Levi-Malvano** und **O. Ceccarelli**, *Beitrag zur Kenntnis der Legierungen von Zink, Blei und Zinn*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Aus technischem Interesse werden die Härtegrade der thermisch untersuchten etwa 70 ternären Gemische der drei genannten Metalle bestimmt. Im Dreiecksdiagramm der Konzentrationen werden Kurven gleicher Härtegrade ausgezogen. Drei Kompositionen, die als Lagermetalle besonders empfohlen werden, liegen sehr nahe an der Kurve des binären Eutektikums Blei-Zinn, und zwar auf der Seite, auf welcher zuerst Zn auskristallisiert. Sie bestehen daher im wesentlichen aus diesem Eutektikum. Mikroskopisch zeigen sie dieses als Grundmasse mit eingestreuten länglichen Zn-Krystallen u. etwas vom ternären Eutektikum. (Gazz. chim. ital. 41. II. 314—18. 8/11. [9/9.] 1911. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

BYK.

**M. Levi-Malvano** und **M. Marantonio**, *Untersuchungen über die Konstitution der Messingarten mit Aluminiumzusatz*. Die drei binären Teilsysteme Cu-Zn, Cu-Al, Zn-Al des ternären Systems Kupfer, Zinn und Aluminium sind bereits bekannt. Das ternäre System zerfällt in die beiden ternären Systeme Cu-Zn-Cu<sub>3</sub>Al und Al-Zn-Cu<sub>3</sub>Al. Die Spezialmessingorten mit Al-Gehalt gehören zum System Cu-Zn-Cu<sub>3</sub>Al; als Vorstudium ist hierbei die Kenntnis des binären Systems Zn-Cu<sub>3</sub>Al erforderlich. Die thermische Analyse wurde durch Beobachtung der Abkühlungskurven entweder einer vorher dargestellten und analysierten festen ternären Legierung oder eines Gemisches analysierter binärer Cu-Zn- und Cu-Al-Legierungen



ausgeführt. Die letzteren wurden auf dem Dreiecksdiagramm der Konzentrationen in der Weise ausgesucht, daß man eine Cu-Zn-Legierung wählte, die wenig oberhalb der Cu-Al-Legierung schmolz. Man hatte dabei den Vorteil, die Abkühlungskurve kurz nach Schmelzung der Cu-Zn-Legierung aufnehmen zu können, so daß sich kein Zn verflüchtigte. Es wurden homogene und oxydfreie Metallkuchen erhalten, wenn man das Gemisch mit einer C-Schicht bedeckte und einen Strom von  $\text{CO}_2$  durch die Fl. treten ließ. Nach Aufnahme der Abkühlungskurve wurde der Metallkuchen durch vorsichtiges Schmelzen losgelöst u. für die mikrographischen Unterss. benutzt. Die Abkühlungskurven des Systems  $\text{Cu}_3\text{Al-Zn}$  ergeben drei Umwandlungspunkte, von denen die beiden ersten sich durch einen Knick auf der Kurve, welche die Temp. der beginnenden Krystallisation als Funktion der Zus. darstellt, zu erkennen geben, der dritte bei  $570^\circ$  durch einen Haltepunkt der Abkühlungskurve. In einer Tabelle sind die Temp. der beginnenden u. beendigten Krystallisation und die Temp. der Wärmeentw. im festen Zustand eingetragen. Der mikroskopische Befund der verschiedenen erstarrten Schmelzen wird angegeben; diese bestehen im allgemeinen aus verschiedenen Strukturelementen, was unvollkommene Mischbarkeit im festen Zustand andeutet. Einzelne Strukturen sind instabil u. lassen sich durch erneutes Schmelzen beseitigen. Feste Lsgg. existieren.

Der Hauptcharakter des ternären Systems entspringt aus seinen binären Teilsystemen, die sich sämtlich aus einer Reihe fester Lsgg. zusammensetzen, die durch Mischungslücken voneinander getrennt werden. Das ternäre System muß aus verschiedenen Arten ternärer Mischkrystalle bestehen. Im Raumdigramm haben die Verss. zwar die Lage der Oberfläche des Krystallisationsbeginnes ergeben, nicht aber diejenige der Oberfläche der Beendigung der Krystallisation, zu der die Mischungslücken gehören. Bzgl. der Struktur der ternären Legierungen lehrt die Theorie, daß diejenigen innerhalb einer Mischungslücke aus zwei Arten von ternären gesättigten Mischkrystallen bestehen müssen, diejenigen auf der Grenzkurve der Mischungslücke aus einer der beiden Arten gesättigter Mischkrystalle u. die außerhalb der Mischungslücke aus einer Art ungesättigter Mischkrystalle. Die mikroskopische Unters. hat mit hinreichender Genauigkeit die Grenzen der Mischungslücken ergeben. Die Anfangs- u. Endtemp. der Krystallisation sind wieder in Tabellen vereinigt. Der Beginn der Krystallisation gibt sich auf allen Abkühlungskurven durch eine erhebliche Wärmeentw. zu erkennen; auch das Ende der Krystallisation ist thermisch deutlich zu merken. Aber die Wärmeentw., welche den Eintritt und Austritt der erstarrenden Legierung aus der Mischungslücke hätten begleiten sollen, waren nicht nachweisbar. Die untersuchten Legierungen liegen in dem Dreiecksdiagramm der Konzentrationen (bezogen auf Cu, Zn,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ) sämtlich auf zwei Geraden, einer parallel zur Seite Cu-Zn, die den industriellen Messingsorten mit etwa 4% Al entsprechen, und einer zweiten, die von der Dreieckssecke  $\text{Cu}_3\text{Al}$  ausgeht und die Seite Cu-Zn bei einer Legierung mit 60 At.-% Zn erreicht. Das Verhalten der Legierungen längs der letzteren Geraden zeigt, daß kein Anlaß vorliegt, etwa die Existenz eines binären Systems  $\text{Cu}_3\text{Al-Cu}_2\text{Zn}_3$  anzunehmen. Vff. haben nicht das ganze ternäre System studiert, sondern sich im wesentlichen auf zwei Mischungslücken beschränkt, von denen die eine die industriellen Messingsorten enthält. Der mikroskopische Befund wird geschildert. Zur Differenzierung der einzelnen Gemengbestandteile wird vor allem eine Anätzung mit ammoniakalischer Kupferoxydls. benutzt. Die Stabilität der verschiedenen Strukturelemente wird durch längeres Schmelzen kontrolliert. (Gazz. chim. ital. 41. II. 232—97. 8/11. [9/9.] 1911. Rom. Univ.-Inst. f. allem. Chem.)

BYK.

M. Levi-Malvano und F. S. Orofino, *Untersuchungen über die Konstitution der Phosphorbronzen*. Infolge der vorliegenden Vorarbeiten ist für das Studium



der Phosphorbronzen vom Standpunkt der thermischen Analyse hauptsächlich jetzt noch die Kenntnis des ternären Systems  $\text{Cu-Cu}_3\text{P-Cu}_3\text{Sn}$  von Interesse und zur Vorbereitung eine allgemeine Übersicht über das binäre System  $\text{Cu}_3\text{P-Cu}_3\text{Sn}$ . Die Vff. überzeugten sich durch Analyse, daß bei vorsichtigem Arbeiten während der Schmelzung und Abkühlung kein P verloren geht, und begnügten sich daher für die weiteren Verss. damit, die drei Bestandteile sorgfältig einzuwägen ohne nachträgliche Analysen zu machen. Nach dem Schmelzen jedes einzelnen Gemisches wurde mit einem Quarzstab gerührt und bei etwa  $300^\circ$  abkühlen gelassen. Darauf wurde neuerdings geschmolzen, wobei darauf geachtet wurde, daß man den F. der Legierung nur wenig überschritt. Nun wurde der Quarzstab herausgezogen, und man ließ jetzt langsam im Ofen bis auf Zimmertemp. abkühlen. Für jeden Vers. wurden 100 g Substanz verwendet. Das binäre System  $\text{Cu}_3\text{P-Cu}_3\text{Sn}$ . Die Temp. des Krystallisationsbeginns und die Haltepunkte sind als Funktionen der Konzentrationen in einer Tabelle vereinigt. Die Abkühlungskurven bestehen alle aus einer regelmäßigen Linie, darauf einem Knick, wieder einer regelmäßigen Linie, dann einem Haltepunkt, nach dem die Kurve weiter regelmäßig ohne jede besondere Eigentümlichkeit verläuft. Der F. von  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  wird zu  $710^\circ$ , ein Umwandlungspunkt dieser Verb. bei  $630^\circ$  gefunden. Der eutektische Punkt liegt so nahe bei dem letzteren, daß beide nicht scharf getrennt werden konnten. Das ternäre System  $\text{Cu-Cu}_3\text{P-Cu}_3\text{Sn}$ . An einem Dreiecksdiagramm der drei Konzentrationen werden über den 3 Seiten die Zustandskurven der 3 binären Teilsysteme aufgetragen u. die auf den Dreiecksseiten liegenden ausgezeichneten Punkte der binären Systeme als Linien in das Konzentrationsdreieck hinein verlängert. So gehen von den zwei Umwandlungspunkten das System  $\text{Cu-Cu}_3\text{Sn}$  zwei Kurven in das ternäre Konzentrationsgebiet hinein, die schließlich die eutektische Kurve darin treffen. Das Konzentrationsgebiet wird durch eine Anzahl von Kurven in Felder verschiedener Eigenschaften zerlegt. So existiert z. B. ein invarianter Punkt, welcher der Umwandlung: ternäre Krystalle + Fl. = binäre Krystalle +  $\text{Cu}_3\text{P}$  entspricht. Dies sind mit dem Dampf 5 Phasen, was bei 3 Bestandteilen Invarianz ergibt. Die Beobachtungen im ternären System sind in einer Tabelle zusammengestellt, die für jedes Gemisch folgende Temp. enthält: Primäre Ausscheidung einer festen Phase, sekundäre Ausscheidung einer solchen, invarianter Punkt, B. eines Eutektikums in der festen Phase, Umwandlungspunkt von  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Die Größe der diesen verschiedenen Prozessen entsprechenden Wärmeentw. wird ausführlich diskutiert. Die ergänzenden mikrographischen Unterss. werden durch Anätzung mit ammoniakalischem  $\text{CuO}$  und salzsaurem Eisensessquichlorid ausgeführt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 297—314. 8/11. [Februar.] 1911. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

## Organische Chemie.

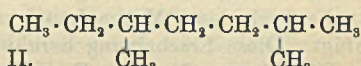
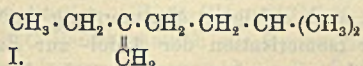
Latham Clarke und Sydney A. Beggs, *2,5-Dimethylheptan*. Frühere Arbeiten von CLARKE (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 520; C. 1911. I. 1543) haben die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und den physikalischen Eigenschaften der *Octane* klargelegt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der *Nonane*:

	Kp.	D. <sup>15</sup> <sub>15</sub>	Brechungs- exponent N <sub>D</sub> <sup>25</sup>
1. 2,4-Dimethylheptan . . . .	132,9—133° (752 mm)	0,7206	1,4014
2. 2,5-Dimethylheptan . . . .	135—135,9° (760 mm)	0,7190	1,4020
3. 2,6-Dimethylheptan . . . .	132°	0,7122	—



Der Darst. des *2,5-Dimethylheptans* liegt folgender Weg zugrunde: Äthylacetoacetat wird durch Überführung in die Na-Verb. und Behandeln mit Isobutyljodid in das Äthylisobutylacetoacetat verwandelt. Durch Verseifen resultiert das 2-Methyl-5-hexanon, welches nach BARBIER-GRIGNARD in 2-Methyl-5-methylheptanol umgewandelt wird. Durch Darst. der Jodverb. des Carbinols und Verseifen derselben resultiert 2-Methyl-5-methenheptan, das durch Reduktion in das 2,5-Dimethylheptan übergeführt wird.

Experimenteller Teil. *Äthylisobutylacetoacetat*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , wird nach CONRAD (LIEBIGS Ann. 192. 153) aus Äthylacetoacetat und Isobutyljodid gewonnen. Durch Verseifen mit 10%ig. Pottaschelsg. (4 Stdn. gekocht) und nachherige Wasserdampfdestillatinn erhält man das *2-Methyl-5-hexanon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ , vom Kp. 143—144°, Ausbeute 40%. — *2,5-Dimethyl-5-heptanol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ . Aus dem zugehörigen Keton nach BARBIER-GRIGNARD darstellbar. Kp. 172—174°. Farblose Fl., die einen Geruch nach dumpfem Obst zeigt, u. mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Durch Jodieren erhält man das *2,5-Dimethyl-5-jodheptan*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{J}) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ . Durch Kochen mit KOH resultiert das *Nonylen* (I.) vom Kp. 139—140°. Farblose Fl. mit süßem, an Petroleum erinnernden Geruch. In Chlf. wird Brom addiert. Mit W. nicht mischbar, wohl aber mit



den üblichen organischen Lösungsmitteln. Durch Reduktion nach SABATIER und SENDERENS, bei Ggw. von Ni als Katalysator bei einer Temp. von 160—180° entsteht aus dem Nonylen das Nonan, und zwar das *2,5-Dimethylheptan* (II.). Die Reduktion wird in einem U-förmigen Rohr nach BEDFORD vorgenommen. Kp. 135,6—135,9° (760 mm). Farblose, nach Petroleum riechende Fl.  $D_{15}^{15} = 0,7190$ ,  $n_D^{25} = 1,4020$ . Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist der KW-stoff mischbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 54—60. Januar 1912. [6/11. 1911.] Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) STEINHORST.

Latham Clarke und Sydney A. Beggs, *2,4-Dimethylheptan*. Die Synthese des *2,4-Dimethylheptans* geht vom Äthylisopropylacetoacetat aus, welches beim Verseifen 2-Methyl-4-pentanone gibt, das nach BARBIER, GRIGNARD in 2-Methen-4-methylheptan umgewandelt wird und zum Schluß zum 2,4-Dimethylheptan reduziert wird.

Experimenteller Teil. *Isopropylacetessigester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , giebt beim Verseifen das *Methylisobutylketon* (*2-Methyl-4-pentanone*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; vom Kp. 114—115°. Durch Behandeln des Ketons nach BARBIER-GRIGNARD mit n-Propyljodid u. Mg erhält man den zugehörigen Alkohol: *2-Methen-4-methylheptan* (Formel nebensteh.), Kp. 132 bis 133°. Farblose Fl., mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar, mit W. nicht mischbar.

Der Geruch erinnert an Petroleum. Eine Chlf.-Brom-Lsg. wird durch den KW-stoff entfärbt. Durch Reduktion nach SABATIER und SENDERENS erhält man aus dem ungesättigten KW-stoff das *2,4-Dimethylheptan*, Kp. 132,9—133° (752 mm). Farblose Fl. von petroleumartigen Geruch. Mit organischen Lösungsmitteln mischbar;  $D_{15}^{15} = 0,7206$ ;  $n_D^{25} = 1,4014$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 60—62. Januar 1912. [Oktober 1911.] Cambridge. Mass. HARVARD Coll. Chem. Lab.) STEINHORST.

T. Milobendzki, *Tautomerie der Dialkylphosphite*. Wie der Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 730; C. 99. I. 249) vor einigen Jahren gezeigt hat, muß für



die Erklärung der Rkk. der Dialkylphosphite neben der Aldolformel  $(\text{H})\text{O}(\text{P}(\text{O}\cdot\text{Alk})_2)$ , auch die tautomere Enolformel  $\text{HO}\cdot\text{P}(\text{O}\cdot\text{Alk})_2$  in Betracht gezogen werden. Das Ag-Salz des Phosphorigsäurediisopropylester wird aus wss. Lsg. nur erhalten, wenn man zuerst  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. u. dann erst tropfenweise  $\text{NH}_3$  zusetzt, nie umgekehrt. Der Vf. nimmt an, daß in letzterm Falle infolge des Einflusses der Hydroxylionen eine Enolisierung eintritt und sich ein ll. Ag-Salz bildet, im ersteren Falle die Aldolform unverändert bleibt, und das unl. Ag-Salz,  $(\text{Ag})(\text{O})\cdot\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)$  ausfällt. Die Annahme wird durch weitere Tatsachen gestützt. Die Phosphorigsäuredialkylester werden durch Einw. von  $\text{PCl}_3$  auf die entsprechenden Alkohole erhalten. — *Phosphorigsäurediäthylester*,  $(\text{H})\text{O}(\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2)\cdot\text{Kp}_6$ . 66—67°. *Phosphorigsäurediisopropylester*,  $(\text{H})\text{O}(\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_3\text{H}_7)_2)\cdot\text{Kp}_6$ . 74—75°. — Die Ag-Salze,  $(\text{Ag})(\text{O})\text{P}(\text{O}\cdot\text{Alk})_2$  werden als feste Körper erhalten, wenn man die Lsgg. der Alkylester zuerst mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. u. dann allmählich mit  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  versetzt. Die Überführung der Ester in die Ag-Salze ist infolge der teilweisen Enolisierung niemals quantitativ; die Ausbeute an Ag-Salz beträgt bei dem Isopropylester im besten Falle 93,5%, bei dem Äthylester 80,5%. In überschüssiger Lauge lösen sich die Ag-Salze und werden aus diesen Lsgg. durch SS. unverändert gefällt. Die Lsgg. der Ag-Salze in  $\text{NaOH}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zersetzen sich teilweise unter Abscheidung von Ag. — Die Ag-Salze fallen nicht aus, wenn man zu den Estern zuerst die äquivalente Menge Lauge und erst nach erfolgter Abstumpfung  $\text{AgNO}_3$  hinzufügt. Diese Erscheinung beruht auf der Isomerisation der Aldol- zur Enolform. Die Abstumpfung der Ester erfolgt nicht momentan, sondern mit einiger, meßbarer Geschwindigkeit. Die Enolform der Ester ist in wss. Lsg. existenzfähig. Neutralisiert man nämlich die Ester mit Barytlauge und fällt das Barium mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so verhalten sich die Lsgg., als ob in ihnen die Ester in Enolform vorhanden wären; sie lassen sich mit Alkalien momentan neutralisieren und geben mit  $\text{AgNO}_3$  nach allmählichem Zusatz von Alkalien keinen Nd.

Um festzustellen, ob das Abstumpfen der dialkylphosphorigen Säuren durch Laugen unter Verseifung der Ester erfolgt, wurde das Verhalten der Ester gegen Alkalien untersucht. *Phosphorigsäuretriäthylester* ( $\text{Kp}_{13}$ . 49—50°) wird durch  $\text{NaOH}$  unter Abspaltung nur einer alkoholischen Gruppe und unter B. des Na-Salzes des Phosphorigsäurediäthylester verseift. Die Dialkylphosphite sind sehr schwer verseifbar. Alkalien wirken auf die dialkylphosphorigen Säuren nicht verseifend, sondern neutralisierend ein. — Das Na-Salz der diäthylphosphorigen S., das durch Einw. von Na auf die äth. Lsg. der diäthylphosphorigen S. erhalten wird, ist in wss. Lsg. existenzfähig und ist in dieser Lsg. in der Enolform  $\text{Na}\cdot\text{O}\cdot\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$  enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 298—303. 10/2. [11/1.] Warschau. Polytechnikum. Anorg. Lab.)

SCHMIDT.

**Bror Holmberg**, *Über Orthotrithioameisensäureäthylester*. Bemerkungen zu Stellen in der Abhandlung von HOUBEN u. SCHULTZE über den genannten Körper (vgl. S. 75). Die Methode des Vf. (LIEBIGS Ann. 353. 131; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1740; C. 1907. I. 1617. 1781) gibt ebenfalls reine, mit denen von HOUBEN und SCHULTZE völlig identische Präparate. Der nochmals bestimmte  $\text{Kp}_{23}$  136,5° verträgt sich gut mit der alten Angabe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 364—65. 10/2. [Januar.] Univ. Lund.)

BLOCH.

**Wilhelm Traube**, *Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiaminlösungen*. Berichtigung (vgl. S. 212). Vf. erwähnt nachträglich die Arbeiten von HANTZSCH und ROBERTSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4328; 42. 2135; C. 1909. I. 136; II. 180). Das nach den Unterss. dieser gemäß der Formel  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$



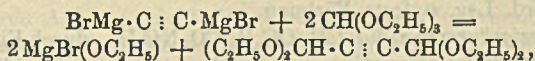
zusammengesetzte Cupriammoniakhydroxyd ist dem vom Vf. dargestellten *Cupri-äthylendiaminhydroxyd*,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)(\text{OH})_2$ , analog, indem die vier  $\text{NH}_3$ -Mol. der ersten Base durch zwei Mol. des zweiwertigen Äthylendiamins ersetzt sind. Letztere ist aber im Gegensatz zu der Kupferammoniakbase, die nur bei Ggw. von überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu existieren vermag, auch für sich in wss. Lsg. beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 164. 25/1. [4/1.]) BUSCH.

P. L. Vignier, *Einwirkung von Ätzkali auf Tetrolacetal*. Die bei der Einw. von trockenem oder alkoh. KOH auf Bromcrotonacetal als Nebenprod. entstehende wahre Acetylenverb. entsteht auch durch Erhitzen von Tetrolacetal mit KOH oder Na (ersteres ist vorzuziehen) auf  $150-200^\circ$ , wobei gleichzeitig A. abgespalten wird. Diese Acetylenverb.,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ , ist, frisch destilliert, eine farblose, sich rasch orange-rot färbende Fl. von eigenartigem, durchdringendem Geruch,  $Kp_{18}$   $29-33^\circ$ ,  $Kp$   $126-130^\circ$  mit geringer Zers.,  $D_{10,5}$   $0,862$ ,  $n_D^{10,5} = 1,462$ . Erzeugt in ammoniakalischer Silberlsg. einen weißen explosiven Nd.,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{OAg}$ , in Kupferchlorürlsg. einen explosiven, gelben Nd. Wird bereits in der Kälte durch verd. SS. sofort hydrolysiert, wobei anscheinend zuerst der Aldehyd  $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  entsteht, welcher weiterhin durch Aufnahme von W. in Acetylacetaldehyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , und später in Triacetylbenzol übergeht. Der obigen Acetylenverb.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  käme demnach die Konstitution  $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  zu. — Das Hydrolyisierungsprod. der Verb.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  liefert nämlich mit Hydroxylamin  $\alpha$ -Methylisoxazol, mit freiem Semicarbazid Methylpyrazolcarbonamid, mit Semicarbazidchlorhydrat die Verb.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_3\text{Cl}$ , Nadeln, F.  $165^\circ$  unter Zers., in welcher das Semicarbazon des Aldehyds  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCl}$  vorliegt. Letzteres dürfte durch Anlagerung von HCl an den Aldehyd  $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$  entstanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 217—20. [22/1.\*]) DÜSTERBEHN.

A. Wohl und B. Mylo, *Über den Weinsäuredialdehyd*. Vf. geben zunächst eine kurze Übersicht über die Methoden, welche bei den Verss. zum Aufbau des Weinsäuredialdehyds,  $\text{OHC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ , benutzt wurden. Anfangs versuchte man, unsymmetrisch substituierte Derivate des Glyoxals zu gewinnen, die dann durch Halogenentziehung an nur einem C-Atom oder kondensierende (Pinakon-) Reduktion etc. zu Butanverbb. verknüpft werden sollten. Gleichfalls nicht zum Ziele führten Verss., aus dem Dihydrazid der Diäthoxyessigsäure die Azoverb. zu gewinnen und dann durch N-Abspaltung eine Verknüpfung herbeizuführen:



Aus sämtlichen Verss. ergab sich, daß der symmetrischen Verknüpfung zweier acetalisierter Radikale der  $\text{C}_2$ -Reihe zu Butandialdehyden allzugroße Schwierigkeiten entgegenstehen. Man wandte sich daher Verss. zu, welche bezweckten, zwei acetalisierte Radikale der  $\text{C}_1$ -Reihe mit einer Verb. der  $\text{C}_2$ -Reihe zu verknüpfen; dieser Weg führte zum Ziele. Vom Brommagnesiumdoppelsalz des Acetylens,  $\text{BrMg}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{MgBr}$ , gelangt man zum Doppelacetal des Acetylendialdehyds:

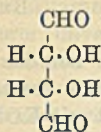


von diesem zum Doppelacetal des Maleindialdehyds,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , welches dann durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in W. in das Doppelacetal des Weinsäuredialdehyds,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , übergeführt wird. Bei vorsichtiger hydrolytischer Spaltung mit sehr verd. SS. liefert diese Verb. den freien Weinsäuredialdehyd.

Die Zugehörigkeit der Substanz zu den Zuckerarten äußert sich nicht nur im Verhalten gegen FEHLINGSche Lsg., sondern auch in einem schwach süßen Ge-



schmack der bei der Hydrolyse erhaltenen Lsg. Wird diese Lsg. nach Entfernung der S. konz. und längere Zeit in der Kälte belassen, so krystallisiert ein sicherlich wohl höher molekulares, in W. wl. Prod. aus, das die Zus. des Aldehyds besitzt. Wird der Körper durch gelindes Erwärmen wieder in wss. Lsg. gebracht, so findet man bei der Mol.-Gew.-Best. auf das einfache Mol. stimmende Werte. Beim Erwärmen der Lsg. für sich oder mit größeren Mengen S. tritt hierin keine Veränderung ein, so daß die dabei eintretende, an der Färbung und am Rückgang der Kupferzahlen erkennbare Umsetzung keine Kondensation (Reversion) darstellt. — Die Oxydation zu Mesoweinsäure zeigt, daß hier der Mesoweinsäuredialdehyd (Formel nebenstehend)



vorliegt. Der Körper liefert ein Dioxim und ein Diphenylhydrazon, aber auch bei längerem Erwärmen mit überschüssigem essigsäuren Phenylhydrazin kein Osazon.

*Einw. von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid.* Der Kupferwasserstoff wurde in ätherfeuchtem Zustande verwendet; in trockenem Zustande ist das Arbeiten mit größeren Mengen dieser Verb. nicht unbedenklich, da infolge der Oxydation an der Luft und der dadurch bedingten Erwärmmg explosionsartige Zers. eintreten kann. Die Rk. mit Acetylchlorid vollzieht sich unter  $\text{H}_2$ -Entw. u. Erwärmmg; man erhält *Essigsäureäthylester* u. *Äthylidendiacetat*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ; Kp.<sub>144</sub> 113—115°; Kp. 163—166°. Es entsteht also durch Austausch des Halogens gegen H zunächst Acetaldehyd, der teilweise zu Alkohol reduziert wird, teilweise mit Acetylchlorid die Additionsverb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$  liefert, die mit der gleichzeitig anwesenden Essigsäure unter B. von Äthylidendiacetat reagiert; hierbei dient der Kupferwasserstoff als HCl bindendes Mittel. — Bei der Einw. von Magnesiummethylat auf *Dibromacetaldehyd* bildet sich eine Substanz der Zus.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_3$ , welche als *Tribrombutanolon*,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , anzusprechen ist; farbloses, ähnlich dem Dibromaldehyd riechendes Öl; Kp.<sub>14-16</sub> 77—79°; rötet fuchschweifige Säure.

Leitet man in die Suspension von *Glyoxalnatriumdisulfid* in Acetylchlorid HCl-Gas ein, so erhält man *symm. Dichloräthylenglykoldiacetat*,  $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})\text{CICH} \cdot \text{CHCl}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$ ; dickflüssiges Öl von stechendem, dem Acetylchlorid ähnlichem Geruch, Kp.<sub>14</sub> 110—115°; unl. in W.; nur kurze Zeit haltbar. Alkali löst beim Erwärmen unter Zers. Die B. dieser Substanz ist wohl so zu erklären, daß zunächst das Acetanhydrid von der HCl in Acetylchlorid übergeführt wird, und daß dieses an freies Glyoxal, entstanden durch die Einw. von HCl auf die Bisulfitverb., sich anlagert. — *Monooxyweinsäuredialdehydiacetat*,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; durch Einw. von Kalium (durch Schütteln mit h. Xylol oder Paraffin fein gekörnt) auf *Diäthoxyessigester* in Ä.; Kp.<sub>0,09-0,11</sub> 67—72°. Ausbeute sehr mäßig; der größte Teil des Diäthoxyessigesters wird in ein nicht destillierbares, sirupöses Prod. übergeführt. Die Verb. ist wl. in W. mit schwach saurer Rk. Ll. in Alkali, aus welcher Lsg. der Körper durch SS. wieder abgeschieden wird. Ag-Lsg. wird unter Spiegelbildung reduziert; desgl. w. FEHLINGSche Lsg. (energisch).  $\text{FeCl}_3$  erzeugt selbst in ganz verd. Lsg. tiefrote Färbung.

*Monoäthoxyessigsäurepiperidid*,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ , durch Einw. von Natrium (gekörnt) auf *Diäthoxyessigsäurepiperidid*; farbloses Öl von piperidinähnlichem Geruch; Kp.<sub>0,08-0,11</sub> 72—74°; ll. in W.; scheidet sich beim Erwärmen der Lsg. wieder ab. Ausbeute 50—55% der Theorie. — *Diäthoxyessigsäurehydrazid*,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , durch Einw. von wasserfreiem,  $\text{NH}_3$ -freiem Hydrazin auf *Diäthoxyessigsäureäthylester* in absol. A.; schwach blau gefärbtes Destillat, das beim Erkalten zu einer farblosen, aus haarförmigen Krystallen bestehenden M. von paraffinartiger Konsistenz erstarrt; F. 43—45°; Kp.<sub>0,5</sub> 110° (Bad 150°); Kp.<sub>0,1</sub> 107—109° (Bad 140°); Kp.<sub>0,45</sub> 124—128° (Bad 165—175°); ll. in W. u. organ. Mitteln mit Aus-



nahme von PAe. u. Lg. Ausbeute 80—86%; größere Mengen als 90 g Diäthoxyessigester dürfen nicht verarbeitet werden, da sonst die Ausbeute heruntergeht. Äth. Oxalsäure erzeugt in Ä. einen farblosen, krystallin. Nd. Mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. entsteht eine stark voluminöse, weiße Fällung. — Liefert beim Erhitzen für sich (bezw. in Diäthoxyessigester als Lösungsmittel) oder in absol. A. mit gelbem Quecksilberoxyd oder mit Metaborsäure bei 90—95° *Bis*-[diäthoxyacetyl]-hydrazin,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; Reinigung über die Hg-Verb. Ausbeute nach der zweiten Methode 70—73% der Theorie, nach der dritten 62%. Haarfeine, büschelförmig angeordnete Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und ziemlich viel leicht sd. PAe.; F. 67—70°; ll. in W. u. organischen Solvenzien mit Ausnahme von PAe. u. Lg. In wss. Lsg. bewirkten die Acetate der meisten Schwermetalle wl., amorphe oder krystallinische Fällungen, die zur Reinigung des Hydrazids verwendbar sind. — Bleidoppelverb.,  $[\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CON}]_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , aus dem Dihydrazid u. krystallisiertem Pb-Acetat, am besten in h., alkoh. Lsg.; nadelförmige Krystalle (aus A.). Mit basischem Pb-Acetat ergibt sich ein Salz der Zus.  $[\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CON}]_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{aq.}$ ; prismatische Nadeln aus W. — Kupferverb.,  $\text{Cu}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , blaugrüner, flockiger Nd. — Hg-Verb.,  $\text{Hg}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ ; farbloser, feinkrystallinischer Nd. in quantitativer Ausbeute; zers. sich bei 265—270° in Hg und die Azoverb.  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Letztere Verb., das *Bis*-[diäthoxyacetyl]-azin, bereitet man zweckmäßig durch mehrstdg. Erhitzen der Hg-Verb. des Dihydrazids mit Jod in frisch dest.  $\text{CS}_2$ . Ausbeute ca. 77% der Theorie. Durch Erhitzen der Hg-Verb. für sich auf 290 bis 300° im hohen Vakuum lassen sich größere Mengen des Azins nicht darstellen, da dieses hierbei zerfällt. Von wesentlicher Bedeutung für die glatte Umsetzung der Hg-Verb. mit Jod ist die Wahl des Lösungsmittels. Es hat sich gezeigt, daß das Dihydrazid, resp. dessen Metallverb. immer unter B. von Derivaten der Diäthoxyessigsäure reagieren, sobald bei der Rk. sich  $\text{N}_2$  entwickelt. Das Azin bildet ein dickfl., farbloses Öl von schwachem, etwas süßlichem Geruch; der Kp. ist beträchtlich von der Temp. des Bades abhängig; Kp.<sub>0,07</sub> 131—134° (Bad 170°); Kp.<sub>0,19—0,2</sub> 122—126° (Bad 160°); ll. in organischen Mitteln; wl. in W. Beim Erhitzen für sich wie in absol. A. zers. sich das Azin unter B. von *Orthoameisensäuretriäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Es erfolgt also auch schon unter recht milden Bedingungen eine Spaltung der Kohlenstoffkette des Azins. Auch bei Anwendung der verschiedenartigsten Katalysatoren entsteht stets der Orthoester.

*Acetyldialdehydacetal*,  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; man leitet 24 Stdn. lang einen Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Acetylen in Äthylmagnesiumbromid in Ä., läßt auf das gebildete Acetyldimagnesiumbromid frisch dest. Orthoameisensäureester in Ä. einwirken und zers. mit eiskalter Ammoniumacetatlsg.; Ausbeute ca. 38% der Theorie, berechnet auf Mg. Zur Reinigung erhitzt man über ausgeglühtem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; Kp.<sub>11</sub> 125—128° (Bad 155—160°); Hauptmenge 126,5—127,5°; D.<sub>16,5</sub> 0,955; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in PAe.; in W. so gut wie unl. Frisch dargestellt, zeigt das gereinigte Acetal gegen Ag-Lsg. nicht das mindeste Reduktionsvermögen; aber schon nach weniger als eintägigem Stehen reagiert die Substanz sauer u. gibt die Ag-Rk. Diese Zers. des Acetals kann durch eine Spur *Piperidin* sehr beträchtlich hintangehalten werden. Die Substanz entfärbt in wss. Suspension  $\text{KMnO}_4$  sofort, Bromwasser dagegen nur langsam. — Die Reduktion geschah mit kolloidalem Palladium und  $\text{H}_2$ ; das mit Gummi arabicum hergestellte Palladiumreagens wurde sorgfältig neutralisiert u. durch Dialyse von Salz befreit. Auf diese Weise verhinderte man, daß bei Zugabe der alkoh. Lsg. der Substanz Ausflockung eintrat. In dieser Form dürfte sich das Verf. für Reduktion in neutraler Lsg. allgemein empfehlen. Mit der so hergestellten Lsg. ließen sich bis zu 30 g Acetyldialdehydacetal in einer



Portion zu *Maleindialdehydacetal*,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , reduzieren. Sobald die berechnete Menge  $\text{H}_2$  absorbiert war (bei 23 g Acetal ca.  $1\frac{1}{2}$  Stdn.), wurde der Vers. unterbrochen; Ausbeute an analysenreiner Substanz mindestens 82% der Theorie. Die Verb. zeigt  $\text{Kp}_{11}$  112—112,5°; sie ist viel beständiger als die Acetylenverb.; Ag-Lsg. wird auch nach mehrtägigem Aufbewahren nicht reduziert.  $\text{KMnO}_4$  wird momentan, Bromwasser nur langsam entfärbt.

*Weinsäuredialdehydacetal*,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Einw. von wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf die Suspension von Äthylendialdehydacetal in W. bei 2—5°; farbloses, dickfl. Öl von etwas brenzlichem Geruch, brennendem, mäßig bitterem Geschmack u. schwach saurer Rk., die wahrscheinlich durch eine geringe Verunreinigung verursacht wird;  $\text{Kp}_{11}$  157—160° (Bad 195—200°);  $\text{D}_{19}$  1,044; Ausbeute ca. 72% der Theorie. Es ist bemerkenswert, daß die Oxydation des Äthylendialdehydacetals mit  $\text{KMnO}_4$  in Acetonlsg. nur ganz minimale Mengen Weinsäuredialdehydacetal liefert, während der größere Teil desselben weiterer oxydativer Umwandlung unterliegt. — Um einen genaueren Einblick in den quantitativen Verlauf der Spaltung des Weinsäuredialdehydacetals zu erhalten und dadurch die günstigsten Spaltungsbedingungen zu ermitteln, wurde in einer Versuchsreihe gleichsam die jeweilige Menge freien Aldehyds durch Best. der Kupferzahl festgestellt (Tabelle im Original). Bei Zimmertemp. verläuft die Spaltung nur sehr langsam, viel schneller in der Siedehitze; bei zu langer Kochdauer ist ein Rückgang der Kupferzahlen zu konstatieren, der auf eine intramolekulare Umwandlung des Aldehyds zurückgeführt werden muß. Spaltung mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp. ist derjenigen in nur ganz schwach saurer, sd. Lsg. vorzuziehen.

Für die Bereitung des *Weinsäuredialdehyds*,  $\text{OHC} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ , benutzt man die Spaltung mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp.; farbloses Krystallpulver (mkr., zu Warzen gruppierte, nadelförmige Krystalle) aus W.; fühlt sich auf der Zunge schwach sandig an und besitzt schwach bitteren Geschmack, während die wss. Lsg., die noch die monomolekulare Form enthält, mäßig süß schmeckt; der Nachgeschmack ist schwach bitter. Beim Erhitzen zers. sich die Verb. ganz allmählich, ohne vorher zu schm.; unl., resp. swl. in den gebräuchlichen organischen Mitteln; löst sich in W. beim Erwärmen langsam auf, krystallisiert aber nicht wieder aus. Die wss. Lsg. des Aldehyds reduziert sehr stark Ag-Lsg. in der Kälte, ebenso FEHLINGSche Lsg. in der Wärme; fuchsinschweflige S. wird nur langsam gerötet. Beim Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum bei 40—50° hinterbleibt ein fast geruchloser, amorpher Rückstand, der sich zu einem glänzenden Pulver zerreiben läßt. Dieses schmeckt ziemlich stark süß, löst sich spielend in W., ebenso recht beträchtlich in h. Methyl- und Äthylalkohol und Eg. Anscheinend erfolgt durch Eg. weitgehende Veränderung. Die Mol.-Gew.-Bestst. wurden in W. ausgeführt (monomolekular).

*Bisphenylhydrazon des Weinsäuredialdehyds*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Erwärmen von Weinsäuredialdehydacetal mit stark verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Versetzen mit Phenylhydrazin; rein gelbe, prismatische Stäbchen aus Pyridin + ziemlich viel A.;  $\text{F.}$  197,5° (korr.) unter Zers.; ll. in Pyridin u. h. Eg.; swl. in den übrigen Mitteln. — *Bissemicarbazon*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; sehr kleine Krystalle aus sehr viel h. W.;  $\text{F.}$  227,5° (korr.) unter Zers.; swl. in organischen Mitteln; nur in Eg. langsam l. (Zers.?). — *Dioxim*,  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{HC} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ ; farblose Prismen aus h. Amylalkohol oder A. + Chlf.;  $\text{F.}$  153,5° (korr.) unter Zers.; schmeckt ganz schwach süß; ll. in W., Pyridin, h. A., Aceton, Amylalkohol, Eg.; swl. in Ä., Bzl., Chlf. — Durch Brom konnte der Weinsäuredialdehyd zu *Mesoweinsäure* oxydiert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 322—49. 10/2. [15/1.\*] Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Jost.

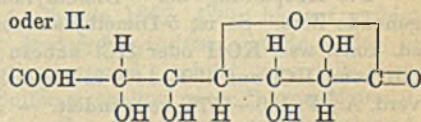
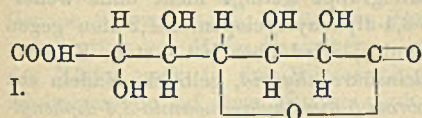


Paul Sabatier und A. Mailhe, *Katalytische Bildung der Ester der aliphatischen Säuren aus den Ameisensäureestern*. Wie Vf. kürzlich (S. 482) gezeigt haben, werden die Ameisensäureester durch die katalysierend wirkenden Oxyde, wie Titanoxyd u. Thoroxyd, weit früher (zwischen 200 u. 300°) als die Ester der anderen aliphatischen Säuren in CO und den entsprechenden Alkohol zerlegt. Es war also zu erwarten, daß, wenn diese Spaltung in Ggw. einer anderen aliphatischen S. stattfinden würde, ein Ester der letzteren sich bilden müsse, welcher bei der Reaktionstemp. beständig wäre. In der Tat entsteht beim Überleiten der Dämpfe eines Gemisches aus gleichen Mol. Isobuttersäure u. Methylformiat über Titanoxyd bei 250° Isobuttersäuremethylester, Kp. 92°, neben CO, Isobutyraldehyd, Kp. 63°, u. CH<sub>3</sub>OH, aber kein Isobutyron. In analoger Weise erhält man aus Isobuttersäure und Isoamylformiat in Ggw. von Titanoxyd bei 250° Isobuttersäureisoamylester, Kp. 168°, neben Isobutyraldehyd u. Isoamylalkohol. — Dieselbe Rk. vollzieht sich auch in Ggw. von Thoroxyd, aber erst oberhalb 300° und unter gleichzeitiger B. des der S. entsprechenden Ketons. So erhält man aus Isovaleriansäure und Methylformiat in Ggw. von Thoroxyd bei 300–330° Isovaleriansäuremethylester neben Isovaleraldehyd, CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub> und einer unbedeutenden Menge Keton. Bei 370° bilden sich dagegen größere Mengen von Isovaleron u. CO<sub>2</sub>.

Bemerkenswert ist die B. nicht unbeträchtlicher Mengen von Aldehyd, die auf eine Reduktion der aliphatischen S. durch die aus ihrem Ester in Freiheit gesetzte Ameisensäure zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 175–77. [22/1.\*].)

DÜSTERBEHN.

Ernest Anderson, *Die Beziehungen zwischen der Konfiguration und der Drehung der Lactone in der Zucker- und der Saccharinsäurereihe*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1510; C. 1911. II. 1320, und HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 338; C. 1911. I. 1119.) HUDSON hat eine ziemlich einfache Beziehung zwischen der Konfiguration und der Drehung der Lactone der einbasischen Zuckersäure aufgestellt, nämlich: rechtsdrehende Lactone haben den Ring auf der einen Seite der Struktur, linksdrehende auf der anderen Seite. Diese Beziehung gilt praktisch, wie an 18 Beispielen erläutert wird, für alle einbasischen und einen Teil der zweibasischen Säurelactone der Zucker- und Saccharinsäuregruppe. Mittels dieser Beziehung kann man z. B. von der Drehung auf die Konfiguration eines Lactons einer zweibasischen Säure schließen. Das Lacton der  $\beta$ -pentahydroxylierten Pimelinsäure kann nach FISCHER (LIEBIGS Ann. 270. 90) folgende Konstitution haben:



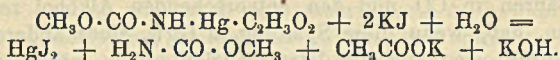
Auf Grund der Drehung von +68° und der von HUDSON aufgestellten Theorie folgt aus dem Vergleich mit anderen Lactonen die Konstitutionsformel I. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 51–54. Jan. 1912. [17/10. 1911.] Univ. of Chicago. Kent. Chem. Lab.)

STEINHORST.

A. Pieroni, *Urethan und Quecksilberacetat*. Vf. hat die Einw. von Hg-Acetat auf Urethane näher studiert, um zu erforschen, ob mit der fortschreitenden Größe des Mol. der einzelnen Homologen der basische Charakter größer würde. Dabei ergab sich, daß nur die Methylverb. ein Acetat lieferte. — *Methylurethanquecksilberhydroxyd*, CH<sub>3</sub>O·CO·NH·Hg·OH. B. durch Einw. von Methylurethan u. Hg-Acetat aufeinander in äquimolekularen alkoh. Lsgg. Durchscheinende, gelbe Schuppen, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit stark alkal. Rk. Läßt

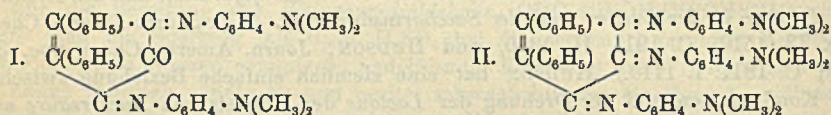


man die beiden Körper in wss. Lsg. aufeinander reagieren, so bildet sich das Acetat der Base: *Methylurethanquecksilberacetat*,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch in warzenartig gruppierten, unl. Krystallen aus. Zerfällt beim Behandeln mit KJ im Sinne folgender Gleichung:



*Quecksilberäthylurethan*,  $\text{HgN}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . Bildet sich aus den beiden Komponenten in wss. Lsg. Warzenartig gruppierte Nadeln, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verliert beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Mol. W., welches an der Luft nicht wieder aufgenommen wird. — *Quecksilberisoamylurethan*,  $\text{HgN}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_5\text{H}_{11}$ . B. in alkoh. Lsg. Krystallisiert in Warzen, F. 165°. (Gazz. chim ital. 41. II. 754 bis 756. 25/1. 1912. [19/7. 1911.] Bologna. Chem. pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Siegfried Ruhemann und William Johnson Smith Naunton, *Diphenylcyclopentenon*. In der Absicht, Analoge des Triketohydrindens (Journ. Chem. Soc. London 99. 1486; C. 1911. II. 1034) darzustellen, wurde *3,4-Diphenylcyclopentenon* (JAPP, LANDER, Journ. Chem. Soc. London 71. 131; C. 97. I. 637), farblose Nadeln aus A., F. 110°, mit p-Nitrosodimethylanilin in Ggw. von alkoh. KOH kondensiert; hierbei entsteht *2,5-bis-Dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopentenon*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{ON}_4$  (I.), bronze Nadeln aus Chlf. + A., F. 211—212°, und als Nebenprod. das in Chlf. weniger lösliche *1,2,3-tris-Dimethylaminoanilo-4,5-diphenylcyclopentenon*,  $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_6$  (II.), schokoladenfarbige Nadeln, F. 265° nach vorhergehendem Erweichen; beide Stoffe



lösen sich in k. SS. mit tiefroter Farbe, zers. sich aber, schnell beim Erwärmen, in den sauren Lösungen zu *5-Dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , tiefroter Tafeln oder orange Nadeln aus A., F. 191—192°, wl. in Ä., fast unl. in k. A., sl. in Bzl., Chlf.; wird aus mit W. mischbaren Fll. in kolloidaler Form erhalten. ( $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ) $\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln, F. 236° (Zers.) nach dem Erweichen bei 232°.

Die Abspaltung der 5-Dimethylaminoanilgruppe gelingt nicht ohne weitergehende Zers. So ist 5-Dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion gegen sd. konz. wss. KOH oder HCl nahezu beständig, wird aber bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 130—140° in *Diphenylmaleinsäureanhydrid*, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 156—157°, verwandelt. — *Monobrom-5-dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{N} : \text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , aus 5-Dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion in Chlf. u. 1 Mol. Brom, gelbe Prismen aus A., F. 154° nach dem Erweichen bei ca. 152°, wl. in Ä., k. A.; basisch; ( $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ ) $\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelbe Nadeln, F. 195° (nach dem Erweichen bei 189°); die Base wird durch konz. HCl bei 135—140° zu *Diphenylmaleinsäureanhydrid* zers. Arbeitet man mit 2 Mol. Brom, so entsteht das unbeständige Perbromid des Monobromderivats,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{NBr}_2 : \text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , das beim Kochen mit A. in das gelbe Monobromderivat u. ein rotes *Dibrom-5-dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ , rote Nadeln aus A., F. 214° (nach dem Erweichen bei 212°) übergeht. — *Dinitro-5-dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2(\text{NO}_2)_2$ , aus dem Azomethin in Eg. u. rauchender  $\text{HNO}_3$ , rote Prismen aus Eg., F. 224° (Zers.) nach dem Erweichen bei 220°, wl. in A. — *5-Dimethylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopentan-1,2-dion*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus 5-Di-



methylaminoanilo-3,4-diphenylcyclopenten-1,2-dion in Eg. und Zinkstaub, farblose Nadeln aus A., F. 210—211°, basisch.  $(C_{25}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ ; die Base zerfällt beim Erhitzen mit konz. HCl auf 130—140° in Dimethyl-p-phenylendiamin,  $\alpha$ -symm. *Diphenylbernsteinsäure*, Krystalle aus W., F. 183°, und nach dem Wiedererstarren, F. 220—221°, und  $\beta$ -symm. Diphenylbernsteinsäure, Prismen aus verd. A., F. 252°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 42—50. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Ed. Bourgeois und A. Abraham, *Über den Einfluß des Schwefels und der geschwefelten Gruppen auf den Gang der Substitution der Wasserstoffatome des Benzols durch Brom*. Es wurde der Einfluß des Schwefels von Sulfiden ( $\cdot S \cdot$ ), Disulfiden ( $\cdot S \cdot S \cdot$ ), der Sulfongruppe ( $\cdot SO_2 \cdot$ ) und der Sulfosäuregruppe ( $\cdot SO_2H$ ) studiert und demgemäß die Einw. von Brom auf Methylphenylsulfid, auf Diphenylsulfid, auf Phenyldisulfid und auf Methylphenylsulfon untersucht; die Einw. auf Benzolsulfosäure war schon früher geprüft worden. — Die hauptsächlichsten Resultate sind die folgenden:

Brom addiert sich unmittelbar unter Wärmeentw. an den Schwefel des *Diphenylsulfids* und des *Methylphenylsulfids* u. läßt Dibromide der Formel  $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > S : Br_2$  entstehen. Die beiden erhaltenen Bromide haben nur geringe Tendenz, sich in das Sulfid und freies Brom zu spalten, selbst wenn man sie erhitzt; aber einmal gebildet, neigen sie dazu, sich in Substitutionsprodd. zu verwandeln; unter HBr-Freiwerden ersetzt Br ein Atom H des Phenyls, langsam schon bei  $-10^\circ$ , rascher bei erhöhter Temp. — Das Verhalten bietet eine neue Stütze für den Satz, daß bei chemischen Umsetzungen in erster Stufe nicht die beständigsten, sondern die einfachsten Substanzen entstehen. — Die Dibromsulfide verhalten sich wie richtige Bromüberträger; die bromübertragende Wrkg. ist nicht nur intramolekular, da sich z. B. das Dibromid des Diphenylsulfids nicht glatt in Monobromphenylsulfid verwandelt, sondern nebenbei entsteht auch dibromiertes Sulfid, u. eine äquivalente Menge von Diphenylsulfid wird regeneriert. Wahrscheinlich wirkt das Sulfiddibromid direkt als Bromüberträger auf das Monobromphenylsulfid und führt dieses in Dibromphenylsulfid über. — Es wirkt also in allen Fällen der Schwefel der geprüften Sulfide in Ggw. von Br als Bromüberträger an die mit ihm verbundenen KW-stoffreste und wahrscheinlich auch auf die diesen nahestehenden Moleküle.

*Phenylsulfid*, in  $CCl_4$  gel., addiert wahrscheinlich auch zuerst Br an der Gruppe  $S_2$  (vgl. auch WHEELER, Ztschr. f. Chemie 1867. 436), hierauf erfolgt Substitution von H im Benzolkern. — Mit *Methylphenylsulfon* gibt Br weder in der Kälte, noch in der Wärme ein Substitutionsprod.; erhitzt mau mit überschüssigem Br auf etwa 250°, so wird das Sulfon gespalten unter B. von Mono- u. Dibrombenzol, Methylbromid etc. In Ggw. eines Bromüberträgers, wie Ferrichlorid, erfolgt aber schon bei 100° Substitution eines H-Atoms. Auch das Resultat mit *Benzolsulfosäure* läßt nicht die Möglichkeit einer Addition von Br zu; bei 150° reagieren dagegen beide unter B. der betreffenden m-Bromsäure. Die Bromierung erfolgt leicht schon in der Kälte bei Anwendung des Silbersalzes, nicht aber der anderen Metallsalze der Sulfosäure. Sie scheint von der B. von AgBr abhängig zu sein, u. die Wrkg. ist mit derjenigen zu vergleichen, welche durch einen Bromüberträger hervorgebracht wird.

Der Schwefel in den Sulfiden und Disulfiden orientiert, wie auch die Gruppe  $\cdot SO_2 \cdot$  der Sulfone, das Br ausschließlich in p-Stellung. Im Gegensatz dazu veranlaßt die Sulfosäure überwiegend die Substitution in m-Stellung. Die Gruppen  $\cdot S \cdot$ ,  $S_2$  und  $SO_2$  verhalten sich also wie neutrale oder sehr schwach negative Gruppen, die Gruppe  $SO_2H$  dagegen wie eine stark elektronegative Gruppe.



Experimenteller Teil. Thiophenol wird durch Br glatt in Phenylsulfid umgewandelt. — *Methylphenylsulfiddibromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{S}(\text{Br}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; entsteht in  $\text{CCl}_4$  unterhalb  $0^\circ$ ; granatrotes, beim Abkühlen orange werdendes, krystallinisches Magma; l. in A., Ä. und Chlf., wl. in Eg. und Lg.; schm. gegen  $87-88^\circ$  unter HBr-Eatw. und Übergang in *Monobromphenylsulfid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrS} = \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Das *Monobromphenylsulfid* bildet weiße, krystallinische Flitter mit einem Stich ins Gelbe u. penetrantem Geruch; F.  $37-37,5^\circ$ ; l. in Ä. u.  $\text{CCl}_4$ . Zur Ortsbest. des Br wurde es mit Essigsäure und  $\text{KMnO}_4$  in das *Methylbromphenylsulfon*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{BrS}$ , umgewandelt (weiße Kryställchen aus A.; F.  $102,5-103^\circ$ ), und dieses Sulfon ergab mit  $\text{PCl}_5$  auf  $200-210^\circ$  erhitzt, p-Chlorbrombenzol, Methylchlorid u. Thionylchlorid. — *Diphenylsulfiddibromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{Br}_2$ ; entsteht ebenfalls in  $\text{CCl}_4$  bei  $-10^\circ$ ; rot, krystallinisch; l. in Ä., A., Bzl. und Eg.; wandelt sich in der Kälte hauptsächlich in Monobromdiphenylsulfid um (vgl. BOURGEOIS, FOUASSIN, S. 79), mit dem doppelten Volumen Br in *Dibromphenylsulfid*, hexagonale Täfelchen (aus h. A.); l. in Ä.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ ; F.  $112,8^\circ$ ; Kp.<sub>20</sub>  $243^\circ$ ; Kp.<sub>11</sub>  $226^\circ$ ; gibt mit Eg. und  $\text{KMnO}_4$  Dibromphenylsulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ , das mit  $\text{PCl}_5$  bei  $200-210^\circ$  in p-Chlorbrombenzol gespalten wird. — *p-Dibromphenylsulfid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}_2$ ; aus Phenylsulfid und Br; gelbliche Blättchen (aus A.), F.  $93,5^\circ$ ; gibt mit Zinkstaub und HCl p-Bromthiophenol. — *Diphenylsulfoxyd* gibt mit Br hauptsächlich p-Dibromphenylsulfid und wenig Diphenylsulfon; das Br ersetzt wohl zuerst den O des Sulfoxyds unter B. des Sulfiddibromids, das dann weiter verändert wird wie oben angegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 407-25. [13/9. 1911.] Univ. Lüttich.) BLOCH.

T. van der Linden, Über die Benzolhexachloride und ihren Zerfall in Trichlorbenzole. Bei Einleiten von Chlor in Benzol über  $1\frac{1}{2}\%$ ig. NaOH nach MATTHEWS (Journ. Chem. Soc. London 59. 166; C. 91. I. 661) entstehen außer  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Benzolhexachlorid noch zwei weitere, bisher unbekannte Benzolhexachloride,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , welche  $\gamma$ - und  $\delta$ -Benzolhexachlorid genannt werden sollen. Die Trennung der vier Isomeren geschieht durch Dest. des Rohprod. mit Wasserdampf und Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln ( $80\%$ ig. Essigsäure, Bzl., Ä., A.).  $\alpha$ -Benzolhexachlorid, Krystalle aus A., hat E.  $158^\circ$  u. bildet mit  $\beta$ -Benzolhexachlorid ein eutektisches Gemisch; die eutektische Temp. liegt bei  $155,5^\circ$ .  $\gamma$ -Benzolhexachlorid krystallisiert aus  $80\%$ ig. Essigsäure oder A. in Nadeln u. Rauten vom F.  $112$  bis  $113^\circ$ , E.  $112,7^\circ$ .  $\delta$ -Benzolhexachlorid wurde nicht völlig rein erhalten; es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus  $\text{CCl}_4$  u. A. F.  $129-132^\circ$  u. war ll. in organischen Lösungsmitteln.

Bei Zerlegung des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Benzolhexachlorids resultierten außer as-Trichlorbenzol stets auch s- u. v-Trichlorbenzol. Die Zerlegung des  $\alpha$ -Benzolhexachlorids geschah bei verschiedenen Temp. u. unter Verwendung mehrerer HCl-absplaltender Mittel (methylalkoh. und äthylalkoh. KOH und NaOH, Pyridin, Chinolin); die Zus. des Reaktionsprod. wurde mittels der thermischen Analyse untersucht, nachdem man *1,2,4*-, *1,3,5*- und *1,2,3-Trichlorbenzol* rein dargestellt, als ihre EE.  $16,6^\circ$ ,  $62,7^\circ$  und  $52,4^\circ$  ermittelt und die erforderlichen Erstarrungspunktlinien bestimmt hatte. Bei Einw. von methyl- oder äthylalkoh. KOH oder NaOH auf  $\alpha$ -Benzolhexachlorid resultierten  $75-77\%$  as-,  $16-17\%$  v- und  $6-8\%$  s-Trichlorbenzol. Die Temp., bei welcher die Zerlegung erfolgte, hatte keinen wesentlichen Einfluß auf das Verhältnis der gebildeten Isomeren; dagegen änderte sich dasselbe ziemlich beträchtlich bei Verwendung von Chinolin und Pyridin. Die Zerlegung des  $\beta$ -Benzolhexachlorids mit alkoh. KOH bei  $80^\circ$  ergab  $86,4\%$  as-,  $5,3\%$  v-,  $8,3\%$  s-Trichlorbenzol; die des  $\gamma$ -Benzolhexachlorids lieferte  $82,4\%$  as-,  $4,7\%$  v-,  $12,9\%$  s-Trichlorbenzol. — Eine Abspaltung von HCl aus den Hexachlorbenzolen mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  gelang nicht; ebensowenig gelang es, durch Behandlung mit so viel methyl-



alkoh. NaOH, wie zur Abspaltung von 1 Mol. HCl berechnet war, eine partielle HCl-Abspaltung zu erzielen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 231—47. 10/2. Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**Frédéric Reverdin und A. de Luc, Nitrierung der Acylderivate des *p*-Anisidins.**  
*Fortsetzung.* (Vgl. REVERDIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2362; C. 1911. II. 1127). Das Verhalten des Nitrobenzolsulfonyl- und Nitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidins bei der Nitrierung unter den früheren angegebenen Bedingungen wird untersucht. — *m*-Nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H_4(O \cdot CH_3)(1) \cdot [NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2](4)$ . Aus *p*-Anisidin in A. mittels *m*-Nitrobenzolsulfochlorid in Ggw. von Na-Acetat. Nadeln aus verd. A., F. 135°. — *Acetat*,  $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Aus der eben beschriebenen Verb. mit Acetanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$ . Nadeln, F. 181 bis 182°; wl. in k. A. — *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Mittels *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid wie oben dargestellt. Nadeln, F. 81°. — *Acetat*,  $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Nadeln, F. 161°.

Nitrierung von Nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin. Mittels  $HNO_3$  von D. 1,38 erhält man bei 36° als Hauptprod. das Nitrobenzolsulfonyl-2,5-dinitro-*p*-anisidin,  $C_6H_2(O \cdot CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Orangegelb, F. 170°; wl. in A.; gibt bei der Verseifung mittels konz.  $H_2SO_4$  2,5-Dinitro-*p*-anisidin. — Läßt man bei dem obigen Vers. die Temp. auf ca. 62° steigen, so entsteht neben dem eben erwähnten Körper das Nitrobenzolsulfonyl-3,5-dinitro-*p*-anisidin. Nadeln F. 165 bis 166°; leichter l. in verd. A. u. in Essigsäure als die isomere 2,5-Dinitroverb.; gibt bei der Verseifung 3,5-Dinitro-*p*-anisidin. — Bei dem Erwärmen mit  $HNO_3$  über freier Flamme bis zum Verschwinden der Stickoxyde wird des 2,3,6-Trinitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H(O \cdot CH_3)(NO_2)_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  erhalten. Fast farblose prismatische Krystalle aus A., F. 189—190°; gibt bei der Verseifung 2,3,6-Trinitro-*p*-anisidin. — Mittels  $HNO_3$  von D. 1,38 in Essigsäure entsteht als Hauptprod. 3,5-Dinitro-nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin. — Durch  $HNO_3$  von D. 1,52 wird das Acylanisidin bei 36° bzw. 60° vollständig zers.; zwischen 0° u. 5° wird ein Gemisch des 2,5-Dinitrokörpers von F. 170° u. des Trinitrokörpers von F. 189 bis 190° erhalten. — Mittels  $HNO_3$  von D. 1,52 erhält man in Essigsäure bei 5 bis 10° neben anderen Prodd. das 3-Nitro-nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H_3(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Goldgelbe Nadeln aus A., F. 127°; gibt bei der Verseifung 3-Nitro-*p*-anisidin.

Nitrierung des Nitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidins. Mit  $HNO_3$  von D. 1,38 entsteht bei 36° das 3-Nitro-nitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H_3(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Gelbe Prismen, F. 132°; gibt bei der Verseifung das 3-Nitro-*p*-anisidin. Läßt man bei der Nitrierung die Temp. auf 62° steigen, so erhält man das 3,5-Dinitronitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidin. Nadeln aus A., F. 125—140°. Erwärmt man die salpetersaure Lsg. zunächst auf dem Wasserbade und dann über freier Flamme, so entsteht neben dem eben beschriebenen Dinitroprod. das 2,3,6-Trinitro-nitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H(O \cdot CH_3)(NO_2)_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ . Nadeln, F. 184 bis 185°; gibt bei der Verseifung 2,3,6-Trinitro-*p*-anisidin. — Bei der Nitrierung mit  $HNO_3$  von D. 1,38 in Essigsäure wird bei 67° das obige 3,5-Dinitroprod. erhalten. — Bei der Einw. von  $HNO_3$  von D. 1,52 entstehen zwischen —5° u. +10° das 2,3-Dinitronitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidin,  $C_6H_2(O \cdot CH_3)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_6 \cdot NO_2$ , und das 2,5-Dinitronitrotoluolsulfonyl-*p*-anisidin. Das 2,3-Dinitroderivat krystallisiert aus A. in fast farblosen, rechtwinkligen Prismen von F. 180°, ist in w. Essigsäure fast unl. und gibt bei der Verseifung 2,3-Dinitro-*p*-anisidin; das 2,5-Dinitroderivat schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 154° und ist in w. Essigsäure l. — Bei der Nitrierung mittels  $HNO_3$  von D. 1,52 in Essigsäure wird in der Kälte ein



Gemisch des 3-Nitroderivats und des 2,5-Dinitroderivats erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 349—54. 10/2. [21/1.]. Genf. Organ.-chem. Lab. der Univ.)  
SCHMIDT.

**J. Haager**, *Verhalten von Nitrosoaminoarylharnstoffen gegen primäre Amine und Phenole*. Nitrosoaminoarylharnstoffe kondensieren sich in alkoh. Lsg. mit primären aromatischen Basen zu Diazoaminoverbb., welche die aromatischen Kerne beider Komponenten enthalten, und zu Arylharnstoffen, welche die Kerne der Basen enthalten; daraus ergibt sich, daß die Nitrosoharnstoffe den Rest der Carbaminsäure,  $\text{CONH}_2$ , abspalten und nicht die Nitrosogruppe. Ähnlich verläuft der Prozeß, wenn man das Gemisch der Komponenten erwärmt. Nitrosoarylharnstoffe reagieren ferner mit alkal. oder auch alkoh. Lsgg. von Phenolen und deren Derivaten unter B. von Oxyazokörpern und cyansauren Alkalien, die durch Abspaltung von  $\cdot\text{CONH}_2$  aus den Nitrosoharnstoffen entstanden sind.

**I. Nitrosoarylharnstoffe und primäre Amine**. Bei raschem Erwärmen von *Nitrosophenylharnstoff* (25 g) mit Anilin (25 cem) auf ca.  $100^\circ$  beginnt unter starkem Schäumen eine lebhaft, ziemlich kompliziert verlaufende Rk., die ohne weiteres Erwärmen in einigen Minuten zu Ende geht. Aus dem Reaktionsprod. läßt sich durch Zusatz von Ä. *Phenylharnstoff*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$  (F.  $147^\circ$  aus verd. A.), isolieren. — Analog entsteht *p-Tolylharnstoff*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2$  (F.  $181\text{—}182^\circ$  aus sd. W.), aus Nitrosophenylharnstoff und *p-Toluidin*, *m-Xylharnstoff*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2$  (Krystalle aus sd. absol. A., F.  $206^\circ$ ), aus Nitrosophenylharnstoff und *m-Xylidin*. — Trägt man trockenen Nitrosophenylharnstoff (15 g) in eine Lsg. von 18 g Anilin in 70 cem  $\text{CH}_3\text{OH}$  und läßt bei gewöhnlicher Temp. über Nacht stehen, so erhält man *Diazoaminobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$  (F.  $98^\circ$ ), und *Phenylharnstoff*. *Acetylphenylharnstoff*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , Krystalle (aus absol. A.), F.  $184^\circ$ . — Mit *p-Toluidin* (2 Mol.) liefert 1 Mol. Nitrosophenylharnstoff in  $\text{CH}_3\text{OH}$  *Diazoaminobenzoltoluol*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (Krystalle aus Lsg. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $85^\circ$ ), und *p-Tolylharnstoff*. — Ebenso ergibt 1 Mol. *Nitroso-p-tolylharnstoff* mit 2 Mol. Anilin in alkoh. Lsg. *Diazoaminobenzoltoluol* und *Phenylharnstoff*, mit *m-Toluidin* analog *Diazoamino-m-toluol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ; Krystalle (aus sd. PAe.), F. unscharf  $50^\circ$ .

**II. Nitrosoarylharnstoffe und Phenole**. Man läßt eine eiskalte wss. Suspension von 1 Mol. Nitrosophenylharnstoff in eine Lsg. von 1 Mol. Phenol in  $1\frac{1}{2}$  Mol. wss.  $\text{NaOH}$  unter Kühlung und Rühren einlaufen; aus der gelbroten Lsg. scheidet sich beim Ansäuern *Benzolazophenol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , aus; orange-gelbe Nadelchen (aus A.), F.  $152^\circ$ . Ferner entweicht beim Ansäuern *Cyansäure*, die sich durch Kondensation mit Anilin zu Phenylharnstoff nachweisen läßt. — Aus äquimolekularen Lsgg. von Nitrosophenylharnstoff und Resorcin erhält man analog *Cyansäure* und *Benzolazoresorcin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ ; rote Nadeln (aus verd. A.), F.  $161^\circ$ . — *p-Nitrosophenylharnstoff* und Resorcin geben unter gleichen Bedingungen *p-Toluolazoresorcin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  (Krystalle aus verd. A.), F.  $183\text{—}184^\circ$ , und cyansaures Alkali. In gleicher Weise wurde die Rk. mit Nitrosophenylharnstoff und *o*- und *m*-Oxybenzoesäure, sowie den beiden Naphtholen durchgeführt. — Statt der Hydroxyde der Alkalien kann man mit demselben Erfolg auch deren Carbonate benutzen oder in alkoh. Lsg. arbeiten. (Monatsh. f. Chemie 32. 1089—1102. 22/12. [12/10.\*] 1911. Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe der Techn. Hochschule.) HÖHN.

**G. Charrier und G. Ferreri**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazoverbindungen*. 1. *o-Anisylazo- $\beta$ -naphthol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ . B. durch Eiw. von *o-Anisyl diazoniumchlorid* auf  $\beta$ -Naphthol in alkal. Lsg. Rotgelbe, glänzende Nadelchen aus A. F.  $178^\circ$ . Ll. in Chlf. und Bzl., wl. in Bzn. Färbt sich mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotviolett. Wird durch  $\text{PCl}_5$  übergeführt in *o-Oxyphenylazo- $\beta$ -naphthol*. Große, cantharidengrüne Tafeln aus Essigäther, aus A. F.  $193^\circ$ . —



2. *o*-Phenetylazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_7(OH) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ . B. analog 1. aus *o*-Phenetyldiazoniumchlorid. Orangerote Blättchen aus A. F. 138°. Wl. in warmem Alkohol, swl. in kaltem Alkohol, wl. in Benzin, l. in anderen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich mit konzentrierter  $H_2SO_4$  rotviolett. Wird durch  $PCl_5$  übergeführt in *o*-Oxyphenylazo- $\beta$ -naphthol, F. 193°. — *o*-Oxyphenylazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_6(OH) \cdot N=N \cdot NC_6H_4(OH)$ . Aus Essigäther in cantharidengrünen Tafeln, aus Bzl. und Toluol in kirschroten Nadelchen, aus Methylalkohol in roten Nadeln. Na-Salz rot, K-Salz smaragdgrün. *Acetylderivat*, rubinrote Nadeln aus A. F. 153°. — *Benzoylderivat*, orange gelbe Nadelchen aus A. F. 216°. — *Benzyläther*. Rote Nadelchen aus A. F. 152–153°. — 3. *p*-Anisylazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_7(OH)N=N-C_6H_4 \cdot OCH_3$ . B. durch Einw. von *p*-Anisylazodiazoniumchlorid auf  $\beta$ -Naphthol in alkal. Lsg. Rote Nadeln aus A. F. 137°. Wl. in w. A., swl. in k. A., unl. in Chlf., Bzl. und  $CS_2$ , l. in Bzn. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit rotvioletter Farbe, fällt beim Verdünnen mit W. quantitativ wieder aus. Gibt bei der Einw. von  $PCl_5$  *1-p*-Anisylazo-2-chlornaphthalin. Rote Prismen aus A. F. 87°. Wird bei der Reduktion mit Zink in essigsaurer Lsg. gespalten in *p*-Anisidin und 2-Chlor-1-naphthylamin,  $C_{10}H_6NH_2Cl$ , weiße Nadelchen aus Bzn., F. 56°, welches ein *Monacetylderivat*, weiße Nadelchen aus A., F. 191°, und ein *Diacetylderivat* bildet. Farblose Prismen. F. 88°. Letzteres wird beim Kochen mit verd. A. gespalten in Essigsäure und das *Monacetylderivat*. — Das 2-Chlor-1-naphthylamin liefert bei der Einw. von  $NO_2$  in salzsaurer Lsg. 2-Chlornaphthylidiazoniumchlorid, welches mit  $\beta$ -Naphthylamin unter B. von 2-Chlornaphthylazo- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{10}H_6ClN=N-C_{10}H_7NH_2$ , reagiert. Aus A. granatrote Nadeln. F. 125°. Ll. in A., wl. in organischen Lösungsmitteln, unl. in Bzn. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefblauer Farbe. — 2-Chlornaphthylidiazoniumchlorid kuppelt sich leicht mit  $\beta$ -Naphthol zu 2-Chlornaphthylazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_6ClN=N-C_{10}H_7OH$ . Aus A. + Chlf. feinste, goldig glänzende, kupferrote Nadelchen. F. 177°. Ll. in organischen Lösungsmitteln, in konz.  $H_2SO_4$  mit prachtvoll blauvioletter Farbe. — 4. *p*-Phenetylazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_7(OH)N=N-C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ . B. durch Kopulation von *p*-Phenetyldiazoniumchlorid mit  $\beta$ -Naphthol in alkal. Lsg. Ziegelrote Nadelchen aus A. F. 132°. Wl. in h. A. und Bzn., l. in Chlf., Bzl., Ä. und  $CS_2$ . Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine rotviolette Lsg., fällt auf Zusatz von W. quantitativ wieder aus. Wird durch Einw. von  $PCl_5$  übergeführt in *1-p*-Phenetylazo-2-chlornaphthalin,  $C_{18}H_{15}N_2OCl$ . Gelbe Blättchen aus A. F. 94°. Ll. in Chlf., Ä.,  $CS_2$  und Bzl., wl. in Bzn., in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure zerfällt es glatt in *p*-Phenitidin und in 2-Chlor-1-naphthylamin,  $C_{10}H_6ClNH_2$ . F. 56°. (Gazz. chim. ital. 41. II. 717–29. 25/1. 1912. [9/7. 1911.] Turin. Chem. Inst. der Univ.)

GRIMME.

L. Benda, *Über die Nitrierung der Arsansilensäure*. Bei der Nitrierung von Arsansilensäure mit 1 Mol. Nitriersäure in schwefelsaurer Lsg. entsteht neben Diazarsansilensäure u. Mononitroarsansilensäure eine nicht diazotierbare Verb., die als Hauptprod. beim Nitrieren mit 2 Mol. Mischsäure in monohydratischer  $H_2SO_4$  bei 10–15° neben Diazoarsansilensäure und wenig Trinitranilin entsteht. Die S. erwies sich als 4-Amino-3,5-dinitrophenyl-1-arsinsäure (*Dinitroarsansilensäure*),  $C_6H_6O_7N_3As = AsO_3H_2 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 4 : 3 : 5$ ; bräunlichgelbe Nadeln oder Blätter aus 50%ig. Essigsäure, ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten, Natriumacetat, swl. in W., A., verd. Mineralsäuren; die Kryställchen färben sich auf 40–50%ig. KOH zunächst violett, dann braunrot; spaltet beim Erwärmen mit Alkali  $NH_3$  ab; beim Erwärmen mit 45%ig. KOH auf ca. 90° wird sie unter Aufspaltung des Benzolringes zers. beim Ansäuern des Reaktionsgemisches entweicht Blausäure. Die S. zeigt nicht die für Dinitroaniline charakteristische Rotfärbung mit alkoh. KOH und ist nicht



diazotierbar. — Sie gibt mit Br in sodaalkal. Lösung *p*-Brom-*o,o*-dinitranilin,  $C_6H_4O_4N_3Br$ , feurig-orange gefärbte Nadeln aus A., F. 158°. — Bei der Einw. von 10%ig. KOH auf die Dinitroarsanilsäure bei 90° entsteht die *Dinitrooxyphenylarsinsäure*,  $C_6H_5O_3N_2As = AsO_3H_2 : OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 4 : 3 : 5$ , die sich mit der früher (vgl. S. 223) beschriebenen als identisch erwies; sie färbt Wolle in saurem Bade in rein gelben Tönen an. — Das neben der Dinitroarsanilsäure entstandene *symm.-Trinitranilin*,  $C_6H_4O_6N_4$ , bildete citronengelbe Nadelchen aus sd. A., F. 187 bis 188°; der F. von *2,4-Dinitranilin*, der bei dieser Gelegenheit einer Prüfung unterzogen wurde, liegt bei 176° (unkorr.).

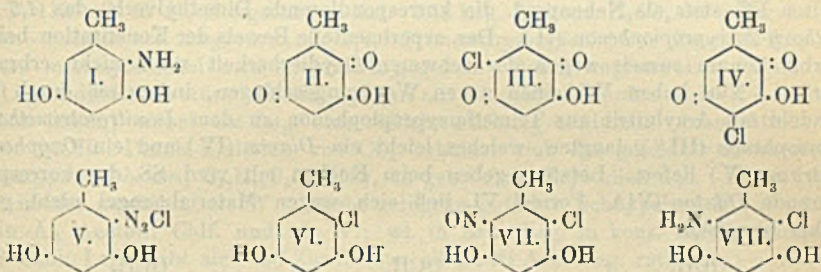
Die auffallende Tatsache, daß sich die Dinitroarsanilsäure unter keinen Bedingungen diazotieren läßt, veranlaßte den Vf., einige andere Trisubstitutionsprodd. des Anilins gleicher Stellung auf ihre Diazotierbarkeit zu prüfen. Die betreffende Substanz wurde fein gepulvert in einen Überschuß von Nitrose eingetragen, dann mit Eis verd. und mit R-Salz geprüft. Es ergab sich, daß die *Dibromoxyanilsäure* ( $SO_3H : Br : Br : NH_2 = 1 : 3 : 5 : 4$ ) und das *2,4,6-Tribromanilin* sich sehr leicht, das *4-Brom-2,6-dinitranilin* sich nur träge und unvollständig diazotiert, daß aber das *2,4,6-Trinitranilin* überhaupt nicht reagiert. Daraus geht hervor, daß zwei Nitrogruppen in 2,6-Stellung die Diazotierbarkeit von 2,4,6-Trisubstitutionsprodd. des Anilins zwar beeinträchtigt, letztere aber erst dann gänzlich verschwindet, wenn die *p*-Stellung zur  $NH_2$ -Gruppe durch  $NO_2$  oder  $AsO_3H_2$  besetzt ist. — In einer Anmerkung bemerkt Vf. im Gegensatz zu WITT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2953; C. 1909. II. 1425), daß man *p*-Nitranilin unter Ausschluß von W. mit Nitrose diazotieren kann. Daß das auf diese Weise erhaltene Prod. Nitrazol tatsächlich die Diazoverb. als solche ist, geht daraus hervor, daß trockenes Nitrazol mit absolut-alkoh. Lsgg. von Azofarbstoffkomponenten ohne weiteres die entsprechenden Farbstoffe gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 53—58. 25/1. 1912. [19/12. 1911.] Maimkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.) BUSCH.

F. Henrich, G. Taubert und H. Birkner, *Über Derivate des 4-Aminoorcins*. (Vgl. HENRICH, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 885; C. 1903. I. 965.) Wie HENRICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1109; C. 97. II. 27; HENRICH, MEYER (Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie 1. 599; C. 1903. I. 25) gezeigt hat, wird das Aminoorecin (I.) in alkal. Lsg. an der Luft zu Farbstoffen oxydiert, von denen der eine große Ähnlichkeit mit dem Lackmusfarbstoff hat. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Oxydation ein Oxytoluchinon (II.) als primäres Prod. entsteht. Diese Verb. durch Oxydation des freien Aminoorcins mittels Chromsäurelsg. darzustellen, ist den Vff. nicht gelungen. Oxydiert man das salzsaure Aminoorecin in sehr verd. Lsg., so erhält man ein Chloroxytoluchinon, dem die Formel III. oder IV. zukommt. Die nach der Formel III. zusammengesetzte Verb. läßt sich aus dem salzsauren Aminoorecin über das Diazoniumchlorid V., Chlororecin VI., Nitroschlororecin VII. und Chloraminoorecin VIII. darstellen und ist nicht identisch mit dem Oxydationsprodukt des salzsauren Aminoorcins. Diesem kommt demnach die Formel IV. zu.

*4-Aminoorecin* (I.). Man erhält die freie Base, wenn man eine wss. Lsg. ihres salzsauren Salzes mit etwas weniger als der für 1 Mol. HCl berechneten Menge Alkalilsg. unter Kühlung durch Eiswasser versetzt. Blättchen aus Essigäther, färbt sich bei 180° dunkel und zers. sich bei 188—190°; ll. in W., Eg. u. A., wl. in Ä., Bzl., Lsg., Chlf. und  $CS_2$ . Oxydiert sich in wss. und alkoh. Lsg. an der Luft zu Farbstoffen. Gibt bei der Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  und verd.  $H_2SO_4$  eine dicke Fl., aus der sich einige, nicht näher untersuchte Krystalle abscheiden. — *2-Chlor-3-oxytoluchinon* (IV.). Man gibt zu einer wss., mit Ä. überschichteten Lsg. von salzsaurem Aminoorecin verd.  $H_2SO_4$  u.  $K_2Cr_2O_7$ , schüttelt einige Minuten und



hebt die äth. Lsg. sofort ab. Gelbe Krystalle aus Ä. oder Bzl.; beginnt oberhalb 160° zu sintern, schm. bei 181—182° und sublimiert bei höherer Temp., ll. in Eg., Chlf. und A., wl. in k. Ä. u. Bzl., kaum l. in Lg. Ist mit Ätherdämpfen flüchtig. Ist wl. in W. mit roter Farbe. Auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  zu dieser Lsg. wird  $\text{AgCl}$  gefällt. Löst sich in  $\text{NH}_3$ , Alkalien und Na-Acetat mit hochroter Farbe. Beim Kochen der ätzalkal. Lsgg. verschwindet die Farbe, dagegen sind die Lsgg. in  $\text{NH}_3$  u. Soda auch in der Wärme beständig. Säuert man diese Lsg. an, so scheidet sich eine von den obigen Chloroxytoluchinon verschiedene Verb.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$  ab. Gelbe Krystalle aus Bzl. oder Chlf., beginnt oberhalb 200° sich allmählich dunkler zu färben; die Dunkelfärbung wird bei 220°, bezw. 240° so intensiv, daß weitere Schmelzerscheinungen nicht beobachtet werden können; wird von Lösungsmitteln wesentlich schwerer aufgenommen als das Chloroxytoluchinon. Ob in der Verb.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$  ein Isomeres oder ein Polymeres des Chloroxytoluchinons vorliegt, ist unentschieden. — 2-Chlor-1,3,4-trioxytoluol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ . Aus dem Chloroxytoluchinon in W. mittels  $\text{SO}_3$ . Krystalle aus Bzl., F. 137,5°; ll. in A., Ä., Eg., Essigester, wl. in k. Bzl. und Chlf.; swl. in Lg. Die grünliche Lsg. in NaOH färbt sich an der Luft infolge Oxydation rötlich; ähnlich verhält sich die sodaalkal. Lsg.

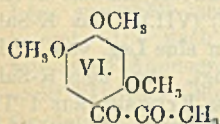
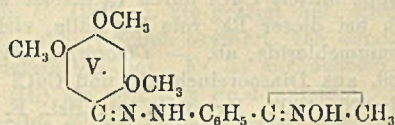
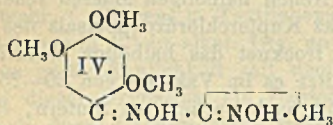
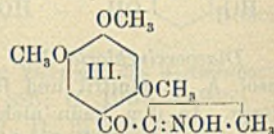
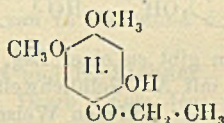
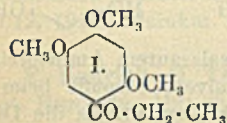


*Diazooreinchlorid (V).* Man gibt zu einer Lsg. von salzsaurem Aminoorecin in absol. A. Amylnitrit und fällt mit Ä. Gelblichweißes Pulver; verpufft beim Erhitzen. In ihm kann nicht in der üblichen Weise nach SANDMEYER die Diazo-Gruppe mittels  $\text{CuCl}$  durch  $\text{Cl}$  ersetzt werden. Neben halbölligen Massen scheiden sich bei dieser Rk. rote Krystalle, vielleicht das Kupferchlorürdoppelsalz des Diazoniumchlorids, ab. — *Chlororein (VI).* Man trocknet das halböllige Reaktionsprod. aus Diazooreinchlorid und  $\text{CuCl}$  und erhitzt es im Vakuum von 20—25 cm auf 170—180°. Krystalle aus Bzl., F. 138—139° nach vorherigem Sintern, ll. in A. und Eg., zl. in k. W., wl. in k. Chlf. und Bzl. Gibt die Homofluoresceinrk. mit Chlf. und alkoh. KOH. Oxydiert sich in alkal. Lsg. schwerer als das Orcin. — *Chlornitrosoorecin (1-Methyl-2-nitroso-6-chlor-3,5-dioxybenzol) (VII).* Das K-Salz entsteht, wenn man zu einer absol.-alkoh. Lsg. von Chlororein eine Lsg. von KOH in absol. A. unter Eiskühlung und dann Amylnitrit hinzufügt. Aus dem K-Salz erhält man die freie Nitrosoverb. mittels verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Krystalle aus 1 Tl. A. u. 9 Tln. W., schm. bei 159—160° nach vorhergehender Rotfärbung, zers. sich bei 165°; sl. in A., Ä. und h. Eg., wl. in Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$  und k. W. Zers. Soda-lsg. in der Kälte. Beim Erhitzen mit Phenol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt eine Farbvertiefung ein; beim Verdünnen und Zusetzen von Alkalien entsteht eine tiefrote Lsg., die beim Schütteln von der Glaswand bläulich abläuft; bei starkem Verdünnen bildet sich eine stark fluoreszierende Lsg., die einer alkal. Eosinlsg. ähnlich ist. Bei der Reduktion der Nitrosoverb. mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  tritt neben der Reduktion der Nitroso-Gruppe eine Eliminierung des  $\text{Cl}$  aus dem Kern ein. —  $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$ . Orange-gelbe Krystalle aus verd. A., ll. in W.; sonst wl. oder unl. außer in Eg. Die wss. Lsg. des Salzes gibt mit Metallsalzen farbige Ndd. — Eine labile, braune



Modifikation des Chlornitrosoorcin wird erhalten, wenn man das rohe Chlornitrosoorcin aus verd. A. (1 Tl. A. und 3 Tle. W.) umkrystallisiert; sie färbt sich oberhalb 80° allmählich gelb und ist bei 130° vollkommen in die gelbe Modifikation umgewandelt. — Das *salzsaure 6-Chlor-4-aminoorcin* (VIII.) wird erhalten, wenn man das Chlornitrosoorcin in absol. A. mit einer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in dem gleichen Lösungsmittel reduziert, den A. abdampft und den Rückstand in  $\text{HCl}$  mittels  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. Nadeln; oxydiert sich in wss. Lsg. an der Luft. — *6-Chlor-3-oxytoluchinon* (III.). Bei der Oxydation einer mit Ä. überschichteten Lsg. von salzsaurem 6-Chlor-4-aminoorcin mittels  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rubinrote Krystalle aus Ä.; schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 165–166° (Zers.); ist in der Eigenfarbe und der Farbe seiner alkal. Lsg. viel dunkler als das 2-Chlor-3-oxytoluchinon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 303–14. 10/2. [22/1.]) SCHMIDT.

G. Bargellini und Ermanno Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. IV. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 183; C. 1911. II. 1788.) Bei der B. von *2,4,5-Trimethoxypropiophenon* (I.) durch Einw. von Propionylchlorid auf Oxyhydrochinontrimethylester in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  erhielten Vff. stets als Nebenprod. die korrespondierende Dimethylverb., das *4,5-Dimethoxy-2-oxypropiofenon* (II.). Der experimentelle Beweis der Konstitution beider Verb. konnte zurzeit wegen der schweren Oxydierbarkeit noch nicht erbracht werden. Nun haben Vff. einen neuen Weg eingeschlagen, indem sie durch Behandeln mit Amylnitrit aus Trimethoxypropiofenon zu dem *Isonitrosotrimethoxypropiofenon* (III.) gelangten, welches leicht ein *Dioxim* (IV.) und ein *Oxyphenylhydrazon* (V.) liefert. Letztere geben beim Kochen mit verd. SS. das korrespondierende *Diketon* (VI.). Formel VI. ließ sich wegen Materialmangel nicht ganz sicher beweisen.



Experimenteller Teil. *Trimethylester des Oxyhydrochinons*. B. durch Einw. von Dimethylsulfat auf Oxyhydrochinontriacetat in methylalkoh. Lsg. unter Zusatz von  $\text{NaOH}$  in der Wärme. Nach dem Abkühlen wird mit W. verd. Der sich als gelbes Öl abscheidende Ester wird in Ä. aufgenommen und durch Dest. gereinigt; Kp. 247°. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man nun auf seine Lsg. in  $\text{CS}_2$  Propionylchlorid in Ggw. von sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  12 Stdn. einwirken. Abdampfen u. mit schwach salzsaurem W. zersetzen, das sich abscheidende rötliche Öl in Ä. aufnehmen, aus dem nach dem Abdampfen ein Gemenge des Di- und Trimethylesters als bald erstarrendes Öl zurückbleibt. Die beiden Komponenten lassen sich durch 2-stdg. Digerieren mit verd.  $\text{NaOH}$  auf dem Wasserbade trennen. Der Trimethylester löst sich nicht und kann mit Ä. ausgezogen werden. Der Dimethylester wird aus der alkal. Lsg. durch verd. S. abgeschieden und mit Ä. aufgenommen.

*4,5-Dimethoxy-2-oxypropiofenon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (II.). Glänzendweiße Nadelchen aus

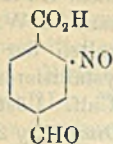


verd. A., die bei 120° sintern, F. 124—126°. Ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton u. Essigester, l. in PAe. Die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> grün, die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist gelbgrün. — *Acetylderivat des 4,5-Dimethoxy-2-oxypropioiphenons*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. B. durch Erhitzen des Esters mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Na-Acetat, Destillieren des Reaktionsprod. unter vermindertem Druck, Rückstand in W. aufnehmen und durch Kochen mit Tierkohle entfärben. Beim Erkalten der Lsg. scheidet sich die Verb. in weißen Nadelchen aus; nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. F. 118—119°. Ll. in sd. W. u. A., ll. in Bzl., Aceton u. Chlf. Löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbgrüner Farbe. — *Benzoylderivat des 4,5-Dimethoxy-2-oxypropioiphenons*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. B. durch Schütteln der Lsg. des Esters in verd. NaOH mit überschüssigem Benzoylchlorid. Scheidet sich als unl. Krystallmasse aus. Große, weiße Nadeln aus verd. A., F. 110—111°; unl. in W., ll. in A., Aceton, Bzl. und Chlf.; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbgrüner Farbe. — *2,4,5-Trimethoxypropioiphenon (I)*. Weiße Krystalle, F. 106—108°. Liefert ein *Semicarbazon*. Derbe, farblose Krystalle aus A., F. 166—167°. — *Phenylhydrazon des 2,4,5-Trimethoxypropioiphenons*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N. B. durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin und wenig verd. Essigsäure in alkoh. Lsg. Schwach gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 113°; ll. in A., Essigsäure u. Bzl. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist gelbgrün gefärbt. — *Einw. von Amylnitrit auf 2,4,5-Trimethoxypropioiphenon*. Zu einer Lsg. des Esters in Amylalkohol wird Amylnitrit gegeben. Durch tropfenweisen Zusatz von HCl setzt die Rk. so stürmisch ein, daß gut mit W. gekühlt werden muß. 4—48 Stdn. stehen lassen, wobei die Lsg. eine rötliche Färbung annimmt. Ausschütteln mit verd. NaOH. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub> scheidet sich das gebildete *Isonitroso-trimethoxypropioiphenon*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N (III), in gelblichen Krystallen aus. Lösen in A. und wieder ausfällen mit W. Leicht gelbgrün gefärbte Schüppchen, F. 146—148°; ll. in A., Aceton, Chlf. und sd. W.; wl. in Bzl. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot. Die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von alkoh. Ni-Acetatlg. rotbraun. — *Dioxim des 2,4,5-Trimethoxypropioiphenons*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (IV.). Auflösen der Isonitrosoverb. in A. und mit Hydroxylaminchlorhydrat in wenig HCl versetzen. 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzen, mit W. verdünnen. Das Dioxim fällt in gelblichen Nadelchen aus, die aus sd. W. umkrystallisiert werden. Prismatische, schwach gelbliche Nadeln, F. 206—207°; ll. in A. und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange. Aus der alkoh. Lsg. fällt auf Zusatz von Ni-Acetat ein leuchtend roter Nd., der sich aus A. und sd. Essigsäure umkrystallisieren läßt. Die alkoh. Lsg. scheidet auf Zusatz von Ammoniumpalladiumchlorid einen kanariengelben Nd. aus. Pyridin und wss. Lsg. von FeSO<sub>4</sub> färben die wss. Lsg. tiefrot unter Abscheidung eines roten Nd. — *Oximphenylhydrazon des 2,4,5-Trimethoxypropioiphenons*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (V.). B. durch Erwärmen der Isonitrosoverb. in alkoh. Lsg. mit einer verd. essigsäuren Lsg. von Phenylhydrazin. Beim Abdampfen des A. scheidet sich die Verb. krystallinisch aus. Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure + W. Weißes Krystallpulver, F. 246—248°; wl. in sd. A. u. sd. W., ll. in Aceton und Bzl., l. in Chlf. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist grün gefärbt. Ni-Acetat und Ammoniumpalladiumchlorid sind ohne Einw. (Gazz. chim. ital. 41. II. 445—53. 5/12. [20/6.] 1911. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**Hermann Suida**, *Das photochemische Verhalten des Nitroterephthalaldehyds*. Während 1-Nitro-2,3-phthalaldehyd durch Belichtung kaum merkbar beeinflusst wird, ist *Nitroterephthalaldehyd*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>(CHO)<sub>2</sub>·NO<sub>2</sub>, außerordentlich lichtempfindlich. Setzt man die klare, weingelbe Lsg. in k. Xylol den direkten Sonnenstrahlen aus, so tritt nach wenigen Augenblicken eine Trübung auf, und es beginnt von der Flüssigkeitsoberfläche ein Regen von gelben, festen Teilchen in das Innere der Flüssigkeitsoberfläche zu fallen. Eine Lsg. von 0,2 g Aldehyd in 30 ccm Xylol



hatte nach 4 Stdn. 0,09 g feste Substanz ausgeschieden, eine Lsg. von 1 g nach 8 mittleren Sonnentagen 0,8 g. — Das Reaktionsprod. ist *Nitrosoterephthalsäure*,  $C_8H_5O_4N$  (Formel nebenstehend); hellgelbes, krystallinisches Pulver (aus Sodalag. mit  $H_2SO_4$ ), verändert sich nicht bis  $250^\circ$ , verkohlt dann allmählich bis  $300^\circ$ ; schm. bei raschem Erwärmen auf  $300^\circ$  unter heftiger Zers. Nahezu unl., auch beim Erhitzen, in W., Bzl., Toluol, Xylol, Cumol, Chlf., A., gelbgrün in h. Eg., schwach gelbgrün in Alkalien; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird mit etwas Phenol in der Kälte smaragdgrün, in der Wärme tiefbraunschwarz. — Der Nitroterephthalaldehyd



cignet sich gut zur Vorführung einer Lichtreaktion vor dem Projektionsapp., da die Strahlen des Bogenlichts zur Rk. völlig ausreichen. — Beim Belichten einer methylalkoh. Lsg. des Aldehyds entsteht der Methyl ester der Säure nicht; die Lsg. wird bald smaragdgrün, dann im Verlauf von 8 Tagen immer tiefer weingelb ohne Abscheidung fester Substanzen; mit Phenylhazin scheidet sich dann unter heftiger Entw. von N eine gelbe, krystallisierte Substanz aus. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 827—30. 4/12. [Oktober.] 1911. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

**B. N. Menschtkin**, *Über das Verhalten von Antimontrichlorid und Antimontribromid gegenüber einigen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen.* (Vgl. S. 408 und früher.) In den Kreis seiner Unterss. der Systeme mit  $SbCl_3$  u.  $SbBr_3$  zieht Vf. jetzt auch noch Ketone, Säuren u. Säurechloride der aromatischen Reihe.

1. *Ketone und  $SbX_3$  ( $X = Br, Cl$ ).* Von den Ketonen werden *Acetophenon* u. *Benzophenon* untersucht. Alle Temperaturkonzentrationsdiagramme dieser Systeme sind ziemlich gleich und charakterisiert durch die B. nur einer Molekularverb. (1 Mol. Keton, 1 Mol.  $SbX_3$ ). Dementsprechend besitzen die Kurven vier Zweige mit zwei eutektischen Punkten. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen tabellarisch wiedergeben:

System	1. Eutektischer Punkt	Zusammensetzung	2. Eutektischer Punkt	Zusammensetzung	F. der Molekularverb.	Charakteristik der Verbh.
$SbCl_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	$1^\circ$	4,05	$32^\circ$	0,36	$60,5^\circ$	Rhomboeder
$SbBr_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	$1,5^\circ$	3,17	$31^\circ$	0,6	$37,5^\circ$	isomorph den vorigen
$SbCl_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$35^\circ$	4,63	$39^\circ$	0,26	$76^\circ$	Nadeln oder Blättchen
$SbBr_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	$29^\circ$	2,82	$40^\circ$	0,5	$48,5^\circ$	Rhomboeder od. Pyramiden

Zusammensetzung bedeutet Mol.-Zahl Keton auf 1 Mol.  $SbX_3$ .

2. *Säuren und  $SbX_3$ .* Von den untersuchten Säuren gibt Benzoesäure keine Verb. mit Antimonhalogenverb., die Temperaturenkonzentrationskurve besteht aus zwei Zweigen. Der eutektische Punkt liegt im System:  $SbCl_3 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$  bei  $46^\circ$  (um  $74^\circ$  niedriger als der F. des  $C_6H_5 \cdot COOH$ ) entsprechend 78%  $SbCl_3$ ; im System:  $SbBr_3 \cdot C_6H_5 \cdot COOH$  bei  $79^\circ$  (87,6%  $SbBr_3$ ).

Dagegen bildet  $CH_3 \cdot COOH$  mit  $SbCl_3$  eine Molekularverb.  $SbCl_3 \cdot CH_3 \cdot COOH$ , dieselbe entsteht durch Abkühlen einer 54—75%ig. Lsg. von  $SbCl_3$  in Eisessig, weiße Nadeln oder Blättchen. Die entsprechende Kurve besteht aus vier Zweigen u. weist zwei eutektische Punkte auf bei  $-9^\circ$  (52,7%  $SbCl_3$ ) und  $19^\circ$  (80%  $SbCl_3$ ). Das System  $CH_3 \cdot COOH \cdot SbBr_3$  bildet keine Molekularverb., und das Diagramm besteht aus zwei Zweigen mit einem Entektikum bei  $4^\circ$  (58,2%  $SbBr_3$ ).



3. *Säurechloride und  $SbX_3$* . Es sind untersucht worden  $C_6H_5COCl \cdot SbCl_3$  und  $C_6H_5COCl \cdot SbBr_3$ , in beiden Systemen bildet sich keine Molekularverb.; die entsprechenden Diagramme bestehen aus je zwei Kurvenzweigen mit den eutektischen Punkten  $-33^\circ$  (45%  $SbCl_3$ ) u.  $-6^\circ$  (32%  $SbBr_3$ ). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1785—1804. 29/12. 1911. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

**B. N. Menschutkin**, *Untersuchung der Verbindungen von Antimontrichlorid und Antimontribromid mit mehrkernigen Benzolkohlenwasserstoffen*. (Vgl. vorsteh. Referat und die früheren.) Untersucht wurden Systeme mit *Diphenyl*, *Diphenyl*-u. *Triphenylmethan*, wobei in den Systemen mit Diphenyl auch solche mit  $SbJ_3$  zur Unters. gelangten.

1. *Systeme mit Diphenyl*.  $Diphenyl \cdot SbCl_3$ . Gibt eine Molekularverb.  $2SbCl_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$ , F.  $71^\circ$ , fast nicht hygroskopisch, Nadeln. Eutektische Punkte:  $50^\circ$  (40%  $SbCl_3$ ) und  $57^\circ$  (88,9%  $SbCl_3$ ). Die Haltepunkte lassen sich gut beobachten. —  $Diphenyl \cdot SbBr_3$  unterscheidet sich insofern von dem vorhergehenden, als die Molekularverb. sehr leicht beim Erwärmen zerfällt, infolge dessen kann die Schmelzkurve des  $SbCl_3$  durch Hinzufügen des Diphenyls über den Übergangspunkt  $60,5^\circ$  (81,8%  $SbBr_3$ ) verfolgt werden.  $2SbBr_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$ , F.  $60,5^\circ$ , rhombische Tafeln; eutektischer Punkt bei  $47^\circ$  (57,4%  $SbBr_3$ ). —  $Diphenyl \cdot SbJ_3$ , der hohe F. des  $SbJ_3$  (166°) und die geringe Durchsichtigkeit der Lsgg. stört die Genauigkeit der Best. Auch hier ist die B. einer Molekularverb.  $2SbJ_3 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$  beobachtet worden, F.  $161^\circ$ , rote Krystalle mit blauem Glanz, an der Luft nicht zerfließlich. Eutektische Punkte:  $68^\circ$  (3,5%  $SbJ_3$ ) und  $160^\circ$  (94,2%  $SbJ_3$ ), beide liegen sehr nahe dem F. der Komponenten.

2. *Systeme mit Diphenylmethan*. Die Diagramme mit  $SbCl_3$  und  $SbBr_3$  als zweite Komponente zeigen dasselbe Bild, in beiden Systemen bildet sich je eine Molekularverb.  $2SbX_3 \cdot CH_2(C_6H_5)_2$ , *Diphenylmethan*- $SbCl_3$ . F. der Molekularverb.  $100^\circ$ , eutektische Punkte  $22,5^\circ$  (7,9%  $SbCl_3$ ) und  $67^\circ$  (95,7%  $SbCl_3$ ) in  $SbCl_3$ -reichen Schmelzen wird eine Gelbfärbung beobachtet. — *Diphenylmethan*- $SbBr_3$ .  $SbBr_3$  löst sich gut in geschmolzenem Diphenylmethan, wobei sich das  $SbBr_3$  aufbläht u. die Molekularverb.  $2SbBr_3 \cdot CH_2(C_6H_5)_2$  bildet, F.  $90^\circ$ , längliche, sechsseitige Tafeln. Die Schmelzen mit größerem  $SbBr_3$ -Gehalt färben sich goldgelb oder grün. Eutektische Punkte:  $22,5^\circ$  (12,8%  $SbBr_3$ ) und  $82^\circ$  (92,2%  $SbBr_3$ ).

3. *Systeme mit Triphenylmethan*. Dieselben verhalten sich ganz anders als die beiden vorhergehenden. *Triphenylmethan*- $SbCl_3$  bildet eine Verb.  $SbCl_3 \cdot CH(C_6H_5)_3$ , F.  $49,5^\circ$ , unter Zers. rhomboederähnliche Krystalle; eutektischer Punkt:  $35^\circ$  (72%  $SbCl_3$ ). — *Triphenylmethan*- $SbBr_3$  bildet keine Molekularverb., das Diagramm besteht aus zwei Zweigen mit dem Eutektikum bei  $48^\circ$  (67,1%  $SbBr_3$ ). Auch in diesen Systemen mit mehrkernigen KW-stoffen schmelzen die Verbb. mit  $SbBr_3$  niedriger wie diejenigen mit  $SbCl_3$ . Mit Diphenyl bilden  $SbCl_3$  und  $SbJ_3$  beständige Molekularverbb., wogegen die Verb. mit  $SbBr_3$  bereits im Gebiet des labilen Gleichgewichts liegt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1805—20. 29/12. 1911. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

**M. Nierenstein**, *m-Carboäthoxybenzoesäure*. Berichtigung einer früher (vgl. DANIEL, NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 701; C. 1911. I. 1250) mitgeteilten Analysenzahl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 167. 25/1. 1912. [22/12. 1911.] Bristol. Biochemisches Univ.-Lab.) BUSCH.

**A. Wahl und C. Silberzweig**, *Charakteristische Derivate und Spaltung der Methoxybenzoylessigsäuremethylester*. (Fortsetzung von S. 653.) 1. Derivate des o-Methoxybenzoylessigsäuremethylesters. *Isonitroso-o-methoxybenzoylessig-*



säuremethylester,  $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot COOCH_3$ , weiße Krystalle aus Ä., F. 146—147°. — *Benzolazo-o-methoxybenzoylessigsäuremethylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOCH_3$ , aus dem Diazochlorid und dem  $\beta$ -Ketoester in Ggw. von Na-Acetat in verd. methylalkoh. Lsg., gelbe Krystalle aus A., F. 138—139°. — *p-Nitrobenzolazo-o-methoxybenzoylessigsäuremethylester*, aus dem Na-Salz des p-Nitrophenylnitrosamins und dem  $\beta$ -Ketoester, gelbe Krystalle, F. 170°. — *o-Methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{10}H_9O_2N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2$ , aus dem  $\beta$ -Ketoester und Phenylhydrazin, gelbe Nadeln aus A., F. 133—134° (F. nach TAHARA: 114°). — *o-Methoxyphenyl-p-nitrophenylpyrazolon*,  $C_{10}H_{13}O_4N_3$ , aus dem  $\beta$ -Ketoester u. p-Nitrophenylhydrazin, braune Nadeln aus Eg., F. 217—218°. — *Benzolazo-o-methoxyphenylphenylpyrazolon*,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , aus Benzolazo-o-methoxybenzoylessigsäuremethylester und Phenylhydrazin, orangegelbe Krystalle, F. 139°. — *Benzolazo-4-o-methoxyphenyl-3-p-nitrophenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{22}H_{17}O_4N_5 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : N \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , rote Krystalle aus Pyridin, F. 200°. — *p-Nitrobenzolazo-o-methoxyphenylphenylpyrazolon*,  $C_{22}H_{17}O_4N_5$ , rote Krystalle, F. 267°.

2. Derivate des m-Methoxybenzoylessigsäuremethylesters. *Isonitroso-m-methoxybenzoylessigsäuremethylester*,  $C_{11}H_{11}O_5N$ , weiße Nadeln aus Ä. + PAe., F. 115—116°. — *Benzolazo-m-methoxybenzoylessigsäuremethylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N_2$ , gelbe Krystalle, F. 72—73°. Die korrespondierende freie S.,  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ , erhält man durch k. Verseifung des Esters, gelbe Nadeln aus A., F. 118—120°. — *p-Nitrobenzolazo-m-methoxybenzoylessigsäuremethylester*,  $C_{17}H_{15}O_6N_3$ , gelbe Krystalle aus Eg., F. 155—156°. — *m-Methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , gelbliche Krystalle, F. 124°. — *Isonitroso-4-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{18}H_{13}O_3N_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C : N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C : NOH$ , aus Isonitroso-m-methoxybenzoylessigsäuremethylester und Phenylhydrazin, rote Krystalle aus Eg., F. 157°. — *Benzolazo-4-m-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , rote Krystalle aus Eg., F. 137°. — *p-Nitrobenzolazo-4-m-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{22}H_{17}O_4N_5$ , rote Krystalle aus Pyridin, F. 235°.

3. Derivate des Anisoylessigsäuremethylesters. *Isonitrosoanisoylessigsäuremethylester*,  $C_{11}H_{11}O_5N$ , weiße Krystalle aus Holzgeist, F. 154°. — *Benzolazo-anisoylessigsäuremethylester*, orangegelbe Krystalle, F. 121—122°. Die korrespondierende freie S., gelbe Krystalle, schm. bei 149—150°. Acetat des Benzolazo-anisoylessigsäuremethylesters,  $C_{19}H_{18}O_6N_2$ , durch Erhitzen des Esters mit Essigsäureanhydrid und 2—3 Tropfen konz.  $H_2SO_4$ , weiße Nadeln aus A., F. 116°, liefert bei der Reduktion mittels Zn u. 20%ig.  $H_2SO_4$  unterhalb 50° unter anderem Acetanilid, F. 114—115°. — *p-Nitrobenzolazoanisoylessigsäuremethylester*, gelbe Krystalle aus A., F. 175°. Die korrespondierende freie S., gelbe, in Alkalien mit roter Farbe l. Krystalle, schm. bei 236—238°. — *p-Methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*, gelbe Krystalle, F. 137—138°. — *p-Methoxyphenyl-3-p-nitrophenyl-1-pyrazolon-5*, braune Krystalle, F. 204—205°. — *Isonitroso-4-p-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*, rote Krystalle aus Eg., F. 244°. — *Benzolazo-4-p-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*, rote Krystalle, F. 177°. — *p-Nitrobenzolazo-4-p-methoxyphenyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5*,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , violette Krystalle aus Eg., F. 213—214°. — *Benzolazo-4-p-methoxyphenyl-3-p-nitrophenyl-1-pyrazolon-5*, rote Krystalle aus Pyridin, F. 239°.

4. Ketonspaltung der Methoxybenzoylessigester. Durch 10-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 20%ig.  $H_2SO_4$  werden diese Ester glatt zu den entsprechenden Methoxyacetophenonen verseift. Ausbeute 60%. — *o-Methoxyacetophenon*, farblose Fl., Kp.<sub>16</sub> 125°; Phenylhydrazon,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , F. 114°, bräunt sich an der Luft; Semicarbazon, F. 182—183°. — *m-Methoxyacetophenon*, farblose Fl.,



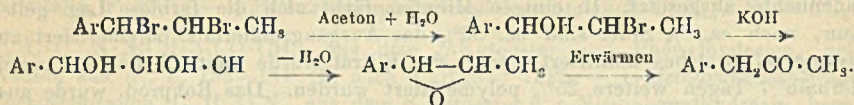
Kp.<sub>10-17</sub> 127—128°; Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 195—197°. — *p*-Methoxyacetophenon, Krystallmasse, F. 36°, Kp.<sub>15</sub> 138—139°; Semicarbazon, F. 197°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 61—69. 20/1.) DÜSTERBEHN.

**E. Puzeddu**, *Über die Konstitution von Diisoeugenol. Einw. von Licht auf Isoeugenol.* Isoeugenol wurde in mit HCl angesäuerter alkoh. Lsg. dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. In einigen Minuten färbt sich die farblose Lsg. gelbbraun, nach ca. 1/2 Stde. sind ca. 50% des Ausgangsmaterials polymerisiert zu *Diisoeugenol*, welches abfiltriert wurde, das Filtrat wurde weiter belichtet, wobei innerhalb 7 Tagen weitere 25% polymerisiert wurden. Das Rohprod. wurde aus A. umkrystallisiert, F. 180°. — *Dimethyldiisoeugenol.* B. durch Polymerisation in mit HCl angesäuerter, alkoh. Lsg. am direkten Sonnenlichte von Methylisoeugenol (Kp.<sub>760</sub> 162—163°). Kleine, farblose Nadeln, F. 106°. — *Diäthyldiisoeugenol.* B. durch Polymerisation von Äthylisoeugenol (F. 64°). Prismatische Nadeln. — *Propyldiisoeugenol*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. B. durch Einw. von Propyljodid auf Isoeugenol in alkal., alkoh. Lsg. unter 15-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade. Einengen der Lsg., in W. aufnehmen, wobei sich ein krystallinisches Prod. und ein nach Isoeugenol riechendes Öl ausscheiden. Die Krystalle werden mit verd. Alkali gewaschen und aus A. umkrystallisiert. Farblose, große, prismatische Nadeln, F. 54°, l. in A., Ä. und Bzl. Liefern bei der Polymerisation in saurer, alkal. Lsg. *Dipropyldiisoeugenol*, (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Prismatische Nadeln, F. 94°, unl. in Alkalien, l. in Ä. und Bzl. — *Einw. von Licht auf Eugenol und seine Ester.* Bei sämtlichen Verss. wurde keine Polymerisation beobachtet, sondern stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten. — *Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Äthylisoeugenol u. Diäthyldiisoeugenol.* Zu einer abgekühlten Lsg. von Äthylisoeugenol in Essigsäureanhydrid wird in kleinen Portionen eine wss. Lsg. von KNO<sub>3</sub> gegeben, 20 Stdn. in der Kälte stehen lassen. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, aus A. umkrystallisiert prismatische Nadeln, F. 85°. — *Diisonitrosoisöäthyleugenol*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Bildet sich bei analoger Behandlung von Diäthyldiisoeugenol in eisessigsaurer Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 42—46. 7/1.) GRIMME.

**Everardo Scandola**, *Über Ketoderivate des Isomyristicins.* Die Dibromderivate von Phenoläthern mit Propenylseitenkette liefern nach der Einw. von Na-Methylat oder -Äthylat durch Dest. mit strömendem Wasserdampf die betreffenden gesättigten Ketone mit einer Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung des aromatischen Kernes. Die Bildung beruht auf der Verseifung eines ungesättigten Oxysters der Formel R·C(OR)C=CH·CH<sub>3</sub>. Vf. hat die Rk. auf Isomyristicin angewandt, welches leicht das Ausgangsmaterial für Propenylderivate bildet. *Dibromisomyristicin*, nach THOMS hergestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3446; C. 1903. II. 1176), wurde in möglichst wenig Methylalkohol gelöst u. zu einer Lsg. von Na in absol. Methylalkohol gegeben. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich NaBr aus. Lösungsmittel abdestillieren, Rückstand in W. aufnehmen und mit Wasserdampf destillieren. Man erhält so das  $\alpha$ -Keton des *Isomyristicins*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>, als gelbliches Öl, welches in Ä. aufgenommen wird und nach dem Verjagen des letzteren über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird. Bei der fraktionierten Dest. (204—225°) erstarrte die Fraktion (210—225°) in einigen Tagen zu Nadeln, welche nach dem Trocknen mit Filtrierpapier aus verd. A. umkrystallisiert werden, F. 90—91°. In besserer Ausbeute erhält man die reine Verb. anstatt durch Dest. über das Oxim oder Semicarbazon. Es bildet dann seidenartige Nadelchen, F. 93°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unl. in W. — *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, kleinste Prismen aus Ä., F. 124°, l. in w. W., in A., Bzl. und Ä., unl. in PAe. u. Bzn. — *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Nadelchen aus verd. A., F. 180°, l. in sd. W., A. und Chlf. —  $\beta$ -Keton des Iso-



*myristicins*. Erwärmt man Bromadditionsprodd. von Propenylderivaten mit wss. Aceton auf dem Wasserbade, so wird Br in Stellung  $\beta$  substituiert unter B. eines gesättigten  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromderivats; setzt sich beim Erwärmen mit alkoh. KOH um in das betreffende Glykol, welches unter Wasseraustritt ein Oxyd bildet, das beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren oder Eg. +  $H_2SO_4$  in das entsprechende Keton umgelagert wird:



Wird *Dibromisomyristicin* so behandelt, so erhält man zunächst  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromdihydroisomyristicin,  $C_{11}H_{13}O_4Br$ . Gelbbraunes, dickes Öl, mit stechendem, zu Thränen reizendem Geruche. Durch Erwärmen mit alkoh. KOH erhält man das betreffende *Glykol*,  $C_{11}H_{14}O_5$  [ $C_6H_7(OCH_2)(O_2CH_2)CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ ], zunächst als rotbraunes Öl, Kp.<sub>90</sub> 190–240°. Die mittlere Fraktion erstarrt bald krystallinisch. Aus PAe. seidglänzenden Nadeln, F. 54–55°. Auflösen in Eg. und unter Zusatz von einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  erwärmen, Eingießen in W., das sich ausscheidende Öl in Ä. aufnehmen und nach dem Verjagen des letzteren über die Bisulfitverb. reinigen. Man erhält so das  $\beta$ -Keton des *Isomyristicins*,  $C_{11}H_{12}O$ , als seidigglänzende Nadeln aus W., F. 55°. — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{15}O_4N_3$ , F. 143–144°, l. in w. W., A. und Bzl., wl. in Bzn., unl. in PAe. — *Oxim*,  $C_{11}H_{13}O_4N$ . Prismen aus Bzn., F. 111–112°, l. in A., sd. W., Bzl. und Alkalien, swl. in PAe.

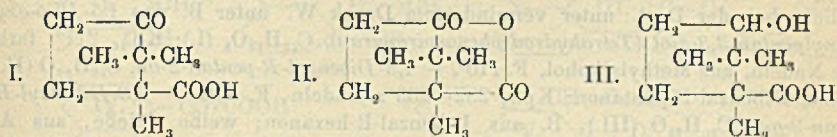
Weitere Verss. beschäftigen sich mit der *Polymerisation des Isomyristicins*.  
 a) Erhitzen im geschlossenen Rohre 5 Stdn. auf 160°. Es entsteht ein veilchenblaues Harz, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aber nicht krystallisierbar. — b) Einw. von HCl auf die äth. Lsg. im geschlossenen Rohre bei 200°. Braune, nicht krystallisierbare M. — c) Vierstündiges Belichten in absol. alkoh. Lsg. unter Zusatz von wenig HCl. Die Substanz wird nicht angegriffen. — d) Vorige Lsg. 2 Stdn. auf 100° erhitzen. Man erhält ein farbloses Öl, welches jedoch weder bei der Dest. noch durch Einw. von Br greifbare Verb. liefert. Sechsstündiges Erhitzen auf 150° liefert ein braunes Harz. — e) Kochen einer Lsg. in Eg. mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  5–10 Min. lang. Die farblose Lsg. geht über gelb, braun in violettbraun mit prachtvoller Fluorescenz über. Aus der Lsg. wurden ca. 2% Krystalle gewonnen. Aus sd. Bzl. Prismen, F. 232–233°. Die geschmolzene Substanz zeigt schöne grünblaue Fluorescenz. Mol.-Gew. in Bzl. 398. Spricht für ein *polymeres Isomyristicin*,  $(C_{11}H_{12}O_3)_2$ . Mol.-Gew. 394. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 47–54. 7/1.) GRIMME.

William A. Noyes, E. E. Gorsline und R. S. Potter, *Molekulare Umagerungen in den Campherreihen*. VIII. *Camphonolsäure und Camphonololacton*. (Teil VII. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1669; C. 1911. I. 396.) Vff. haben Verss. angestellt, *Camphononsäure* zu reduzieren und sind beim Arbeiten mit Na und Amylalkohol zum Amylather der *Camphonolsäure* gekommen. Weitere Reduktionsverss. sind nicht unternommen, weil BREDT (LIEBIGS Ann. 366. 1; C. 1909. II. 436; u. S. 488) inzwischen die Ergebnisse seiner Elektroreduktionen der *Camphononsäure* veröffentlicht hat.

Experimenteller Teil. *Camphononsäure* (I.) wurde nach dem von LAPWORTH und LENTON (Journ. Chem. Soc. London 79. 1233; C. 1901. II. 1308) angegebenen Verf. dargestellt, doch wurde in etwas geänderter Weise verfahren. *Camphononsäureamid* wird in kochender, 10%ig. NaOH gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lsg. wird mit einer alkalischen Broulösung versetzt und 1½-Stunden stehen gelassen,



nach 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man über Nacht stehen u. fällt dann mit HCl die Camphononsäure aus. Die reine S. zeigt den F. 229—230°.  $[\alpha]_D^{27,5}$  (0,024 g in 1 cem Bzl.) = +17,8°;  $[\alpha]^{28}$  (0,02 g in 1 cem A.) = -3,9°. Der Amylester der Camphonolsäure,  $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ O.C_5H_{11} \end{array} \right.$ , entsteht durch Kochen eines Gemisches von 30 cem Amylalkohol, 4 g Camphononsäure und 4 g Na. Der Ester wird nach Entfernung des Amylalkohols und der indifferenten Prodd. durch Ansäuern der alkal. Lsg. erhalten, in Form eines zähflüssigen, gelben Öls vom Kp.<sub>40</sub> 222—223°. Das Ca-, Cu- und Ag-Salz ist hergestellt.



*Cis-Camphonolacton*,  $C_9H_{14}O_2$  (III.), wird nach BREDT durch Elektroreduktion oder nach TAVEAU (Amer. Chem. Journ. 35. 385; C. 1906. II. 27) durch Kochen des Nitrosoderivats des Anhydrids der Aminolauronsäure mit 10%ig. NaOH erhalten. Vf. haben es nach der letzten Methode hergestellt u. erhielten das Lacton mit folgenden Eigenschaften. F. 165—167° (BREDT 161°);  $[\alpha]_D^{28}$  (0,05 g in 1 cem A.) -20,2°;  $[\alpha]_D^{26}$  (0,1 g in 1 cem A.) = -22,3°. Gemische des von BREDT und den Vf. hergestellten Lactons zeigt den F. 163—165°. — *Cis-Camphonolsäure*,  $C_9H_{16}O_3$  (II.), F. 202—203°, Säure durch Reduktion der BREDTschen Camphononsäure erhalten bei 201°. Gemisch bei 201—202°.  $\alpha_D^{28}$  (0,1 g in 1 cem A.) +29,2. BREDT  $\alpha_D^{30}$  = +29,7°. Das *Cis-Camphonolacton* wird aus der Oxyssäure in Form von bei 165—167° schmelzenden Krystallen erhalten, die  $[\alpha]_D^{28}$  (0,05 g in 1 cem A.) = -19,8° haben. Durch Oxydation mit BECKMANNschem Säuregemisch geht die Hydroxysäure in die Camphononsäure über. F. 227—228°;  $[\alpha]_D^{27,5}$  (0,024 g in 1 cem Bzl.) = +17°;  $[\alpha]^{29}$  (0,02 g in 1 cem A.) = -3,9°.

Das von TAVEAU aus der Nitrosoverb. des Anhydrids der Aminolauronsäure erhaltene Lacton ist identisch mit dem von BREDT durch Elektroreduktion aus Camphononsäure erhaltenen *Cis-Camphonolacton*; die entsprechenden Hydroxysäuren, Camphonolsäure, sind demnach identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 62—67. Januar 1912. [23/11. 1911.] Urbana. Illinois. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

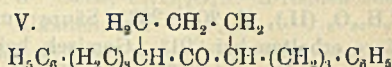
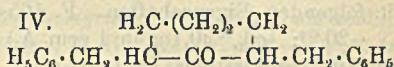
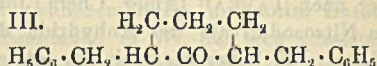
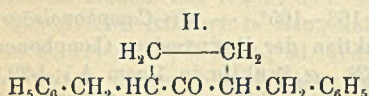
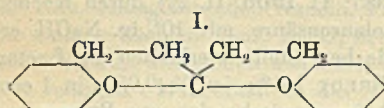
STEINHORST.

**W. Borsche**, *Über die Reduktion mehrfach ungesättigter Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen nach der Methode von Paul.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2942; C. 1911. II. 1731.) Vf. hat in vorliegender Arbeit untersucht, ob bei mehrfach ungesättigten Ketonen mit Systemen gekreuzter Doppelbindungen, wie z. B. dem Dibenzalacetone,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , der Verlauf der Reduktion nach PAAL durch die eigentümliche Verteilung der unverbrauchten Affinität, die für genannte Systeme charakteristisch ist, beeinflußt wird. Dabei hat sich ergeben, daß diejenigen Ketone, in denen sich auf jeder Seite der Carbonylgruppe nur eine Äthylenbindung befindet, ferner das alicyclische Dicinnamal-R-hexanon ebenso glatt in die gesättigten Ketone verwandelt werden, wie Cinnamalacetone. Dagegen wird beim Cinnamalacetophenon, noch mehr beim Benzalcinnamalacetone und Dicinnamalacetone die Ausbeute an norm. Reaktionsprod. durch die B. hochsiedender, harziger Substanzen mit erheblich höherem Mol.-Gew. beeinträchtigt.

Experimentelles. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß das Keton in möglichst fein verteilter Form in ca. der 10-fachen Menge A. suspendiert und mit einer wss. Aufschlammung von 0,04—0,05 g kolloidalem Pd unter Atmo-



sphärendruck so lange mit  $H_2$  geschüttelt wurde, bis nichts mehr davon absorbiert wurde, dann das Pd durch einige Tropfen Kochsalzlsg. und kurzes Erwärmen ausgeflockt, abfiltriert u. der A. im Dampfstrom abgeblasen wurde. — *Dibenzylaceton* (*1,5-Diphenylpentan-3-on*),  $C_{17}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CO$ ; B. aus Dibenzalaceton; Kp.<sub>18</sub> 224°; Oxim, F. 95–96°. Als Nebenprod. tritt hier in geringen Mengen eine *Verb. C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>* auf; weiße Nadelchen, F. 126°, zwl. in sd. A. — *1,5-Di-p-methoxyphenylpentan-3-on*,  $C_{19}H_{22}O_3 = [H_3CO(4) \cdot C_6H_4(1) \cdot CH_2CH_2]_2CO$ ; B. aus Dianisalaceton; Nadeln, aus Lg., F. 52°. — *1,5-Di-o-xyphenylpentan-3-on*,  $[OH(2) \cdot C_6H_4(1) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CO$ , B. aus Di-o-cumarketon als sehr zähfl., nur langsam erstarrendes Harz, verliert bei der Dest. unter vermindertem Druck W. unter B. von *1,5-Di-o-xyphenylpentan-3,3-diol* (*Tetrahydrodiphenospiropyran*),  $C_{17}H_{16}O_2$  (I.); Kp.<sub>16</sub> 217°; farblose Nadeln, aus Methylalkohol, F. 110°. — *1,3-Dibenzyl-R-pentan-2-on*,  $C_{16}H_{18}O$  (II.), B. aus Dibenzal-R-pentanon; Kp.<sub>12</sub> 232–233°; Nadeln, F. 47°. — *1,3-Dibenzyl-R-hexan-2-on*,  $C_{20}H_{22}O$  (III.), B. aus Dibenzal-R-hexanon; weiße Spieße, aus A., F. 114°. — *1,3-Dibenzyl-R-heptan-2-on* (*Dibenzylsuberon*),  $C_{21}H_{24}O$  (IV.), B. aus Dibenzalsuberon; Kp.<sub>18</sub> 261–262°.



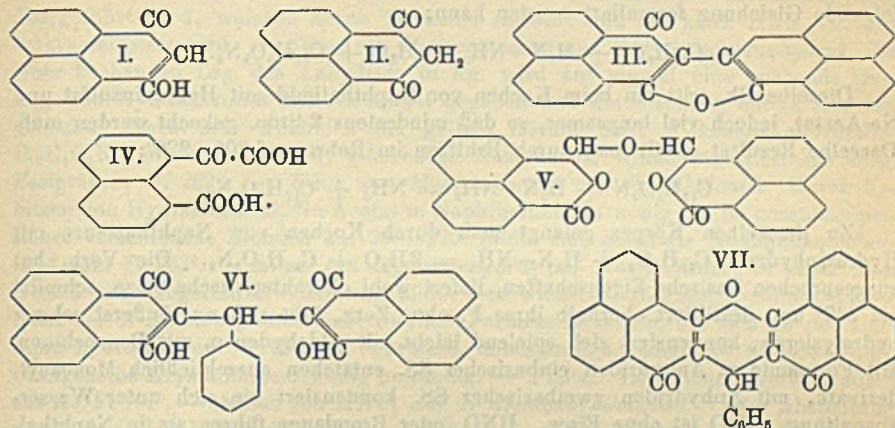
*Phenyl-[\delta-phenyl-n-butyl]-keton*,  $C_{17}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ , B. aus Cinnamalacetophenon; Kp.<sub>16</sub> 225–226°. Sein Oxim, das *1,5-Diphenyl-1-oximinopentan*,  $C_{17}H_{19}ON$ , bildet aus verd. Methylalkohol wasserhelle Prismen vom F. 81 bis 82° u. wird durch  $PCl_5$  in Ä. bei Wasserbadtemp. ziemlich glatt in das Anilid der  $\delta$ -Phenylvaleriansäure,  $H_5C_6 \cdot NH \cdot OC \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ , ungelagert; Blättchen, aus Methylalkohol; F. 89–90°. — *1,7-Diphenylheptan-3-on*,  $C_{19}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ , B. aus Benzalcinnamalaceton; Kp.<sub>14</sub> 239°. Sein *Phenylcarbaminsäurehydrazon*,  $C_{26}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(=N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ , bildet weiße Nadelchen, aus A., F. 122–123°; zll. in w., wl. in k. A. — *1,9-Diphenylnonan-5-on* ( $\delta$ -Phenylvaleriansäureketon),  $C_{21}H_{26}O = [H_5C_6 \cdot (CH_2)_4]_2CO$ , B. aus Dicinnamalaceton; Kp.<sub>13</sub> 258–260°; erstarrt im Eis-Kochsalzgemisch zu einer weißen, bei Zimmertemp. schm. Krystallmasse. — *Phenylcarbaminsäurehydrazon*,  $C_{28}H_{31}ON_3$ , weiße Nadeln, aus h. A., F. 129–130°. — *2,6-Di- $\omega$ -phenylpropyl-R-hexanon*,  $C_{24}H_{30}O$  (V.), B. aus Dicinnamal-R-hexanon; Kp. 276–278°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 46–53. 25/1. 1912. [18/12. 1911.] Göttingen. Allg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

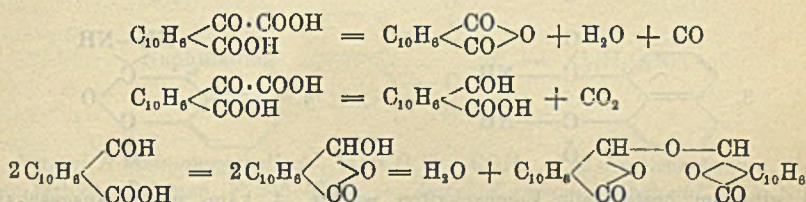
G. Errera und A. Cuffaro, *Über Oxyketoperinaphthinden* (*Perinaphthindandion*). Sämtliche Derivate, welche im folgenden beschrieben werden, leiten sich ab von der Ketoenolformel (I.), die isomere Diketonformel (II.) läßt sich durch Vers. nicht beweisen. — *Anhydrodioxyketoperinaphthinden* (III.). B. durch Oxydation von Oxyketoperinaphthinden mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lsg. Nach längerem Kochen scheidet sich das Reaktionsprod. aus; es unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial äußerlich nur durch seine Unlöslichkeit in Basen, kann also von ihm durch Kochen mit verd. NaOH gereinigt werden. Aus Xylol gelbbraune Nadelchen. Zersetzt sich bei 360° ohne vorheriges Schmelzen. — *Naphthalonsäure* (IV.). Oxyketoperinaphthinden wird in verd. KOH gelöst und mit 5%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. versetzt unter guter Kühlung. Die violette Färbung der Lsg. geht allmählich



über Gelbbraun in Rosa über. Das ausgeschiedene  $MnO_2$  wird durch  $HCl$  gelöst, ungelöst bleibt das Reaktionsprod. als gelber Nd., der sich durch  $W.$  in zwei verschiedene Körper zerlegen läßt, in gelbe, rosettenartig gruppierte Krystalle und weiße Nadeln, welche als *Naphthalonsäure* identifiziert wurden. Leichter lassen sich die beiden Körper trennen durch Krystallisation aus Essigsäure. Zuerst fallen nadelförmige Krystalle aus, welche durch ihren F. u. den Methyl ester als *Naphthal-anhydrid* erkannt wurden, beim Einengen beibt die Naphthalonsäure zurück. Sie



ist eine Ketosäure, analog der Phthalonsäure; wl. in  $h. W.$ ,  $A.$  u. Essigsäure, unl. in  $Bzn.$  und Xylol. Färbt sich an der Luft gelb. F. unter Zers.  $225^\circ$ . Läßt sich leicht in ihr Anhydrid überführen durch Erhitzen, Aufnehmen in  $KOH$  u. Fällen mit  $HCl$ . Ihm kommt Konstitutionsformel  $V.$  zu; wl. in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. unter Zers.  $310-313^\circ$ . Die B. des Anhydrids kann wie folgt formuliert werden:

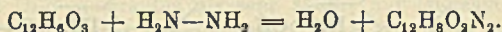


*Dioxyketoperinaphthindenilphenylmethan* (VI). B. durch Erhitzen von Oxyketoperinaphthinden mit Benzaldehyd und wenig Pyridin in alkoh. Lsg. Als bald fällt ein ziegelroter Nd. aus. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, Waschen mit  $A.$ , dann mit verd.  $NaOH$  und Umkrystallisieren aus Xylol. Erdbeerfarbene, relativ große Krystalle, F.  $295-297^\circ$  unter Zers. Die Anwesenheit der beiden Hydroxyle wird durch die leichte Salzbildung erwiesen. — *Phenyldiketoperinaphthindenxanthen* (VII). Entsteht aus dem vorher beschriebenen durch Behandeln mit  $10\%$ ig.  $H_2SO_4$  in alkoh. Lsg. unter Abspaltung von  $H_2O$ . Kanariengelbe Krystalle, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. über  $365^\circ$  unter Zers. (Gazz. chim ital. 41. II. 807—14. 25/1. 1912. [19/7. 1911.] Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**A. Ostrogovich** und **M. Mihailescu**, *N-Aminonaphthalimid und seine Derivate*. Theoretischer Teil. In der Literatur sind viele Beispiele dafür gebracht worden, daß bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phthalsäureanhydrid, -imid u. -chlorid



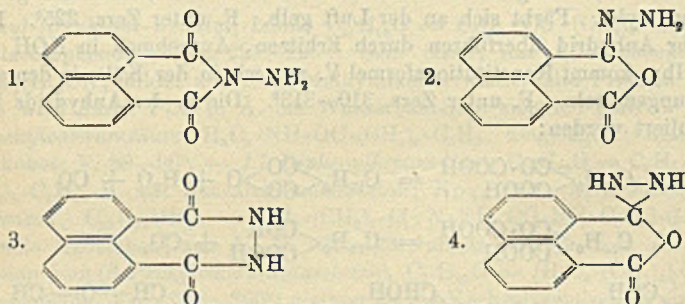
zwei isomere Verbb. erhalten werden können: Anilphthalimid ( $\alpha$ -Phthalylphenylhydrazin) und Phthalphenylhydrazid ( $\beta$ -Phthalylphenylhydrazin). Ebenso bilden sich die beiden isomeren N-Aminophthalimid und Phthalylhydrazin. — Gibt man zu einer kochenden Lsg. von Naphthalsäureanhydrid in Eg. eine heiße, wss. Lsg. von Hydrazinsulfat und Na-Acetat, läßt kurze Zeit kochen, so färbt sich die Fl. bald gelb, und nach dem Erkalten scheiden sich große gelbe Nadeln aus, unl. in W., F. 262°. Nach der Analyse haben sie die Formel  $C_{12}H_8O_2N_2$ , so daß also folgende Gleichung formuliert werden kann:



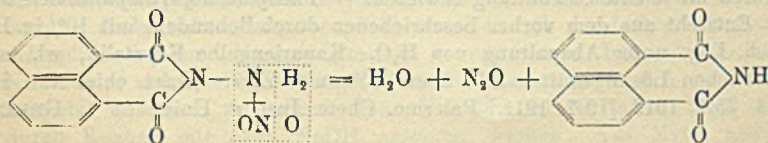
Dieselbe Rk. tritt ein beim Kochen von Naphthalimid mit Hydrazinsulfat und Na-Acetat, jedoch viel langsamer, so daß mindestens 2 Stdn. gekocht werden muß. Dasselbe Resultat erhält man durch Erhitzen im Rohre auf 200—220°:



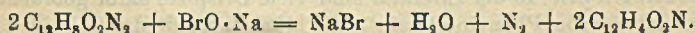
Zu demselben Körper gelangt man durch Kochen von Naphthalsäure mit Hydrazinhydrat:  $C_{12}H_8O_4 + H_2N-NH_2 = 2H_2O + C_{12}H_8O_2N_2$ . Die Verb. hat ausgesprochen basische Eigenschaften, liefert wohl charakteristische Salze, schmilzt bei 262° und destilliert oberhalb ihres F. ohne Zers., läßt sich nur äußerst schwer hydrolysieren, kondensiert sich spielend leicht mit Aldehyden u. mit Benzochinon. Mit Formamid u. Anhydriden einbasischer SS. entstehen ausschließlich Monoacylderivate, mit Anhydriden zweibasischer SS. kondensiert sie sich unter Wasserabspaltung. HgO ist ohne Einw., HNO<sub>3</sub> oder Bromlauge führen sie in Naphthalimid über. Es ergeben sich für die Konstitution 4 Möglichkeiten:



1. gibt am besten alle Eigenschaften wieder, 4. kann gleich ausgeschaltet werden nach den Erwägungen von FÖRSTERLING (Journ. f. prakt. Ch. 51. 373), ebenso 3. Es bleiben also nur noch 1. und 2. 2. müßte sich leicht hydrolysieren lassen unter Abspaltung der Hydrazingruppe, so daß als einzige, mögliche Konstitution die Formel 1. zurückbleibt. Die Verb. ist daher anzusprechen als *N-Aminophthalimid*. Die B. von Naphthalimid durch Einw. von HNO<sub>3</sub> erklärt sich dann wie folgt:



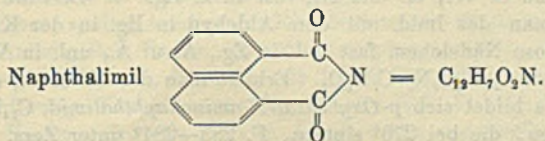
und die Einw. von Bromlauge:





Experimenteller Teil. *Herst. von Naphthalsäureanhydrid.* Aconaphthen wird in eisessigsaurer Lsg. bei 85° mit Kaliumbichromat oxydiert, die Temp. steigt dabei auf 128°. Sobald sich CO<sub>2</sub> entwickelt, ist die Oxydation beendet. Beim Eingießen der Fl. in viel W. scheidet sich das Anhydrid krystallinisch aus. Durch Lösen in 4%ig. KOH bildet sich das K-Salz der Naphthalsäure. Vorsichtig mit verd. HCl (1:1) neutralisieren. In der Kälte scheidet sich *Naphthalsäure* in mkr. kleinen Nadelchen aus, die aus Eg. umgelöst werden, wodurch sie in das Anhydrid übergeführt wird, welches durch Tierkohle entfärbt und aus konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) umkrystallisiert wird. — *Einw. von Hydrazinacetat auf Naphthalsäureanhydrid.* Zu einer kochenden Lsg. des Anhydrids in Eg. wird auf einmal eine kochende wss. Lsg. von Hydrazinsulfat und Na-Acetat gegeben und die Mischung einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen der gelben Lösung fällt *N-Aminonaphthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, in citronengelben, glänzenden Nadeln aus. Umkrystallisiert aus verd. Essigsäure, F. 262°. — *Einw. von Hydrazinacetat auf Naphthalimid.* Durch Erhitzen von Hydrazinsulfat, Na-Acetat u. Naphthalimid in wenig Eg. im geschlossenen Rohre verschiedene Stunden auf 200–220° bildet sich ebenfalls *N-Aminonaphthalimid* vom F. 262°. — *Einw. von Hydrazinhydrat auf Naphthalsäure in alkal. Lsg.* Gemäß oben angeführter Gleichung bildet sich wiederum *N-Aminonaphthalimid*. — *Salze des N-Aminonaphthalimids: Sulfat.* Farblose Krystalle, die sich an der Luft rapid hydrolysieren. — *Chlorid.* Farblose, unbeständige Nadeln. — *Chloroplatinat.* Orangegelbe Krystallmasse, wenig beständig. — *Pikrat.* Leuchtende, gelbe Nadeln aus A. F. 192°. — *Einw. von HNO<sub>3</sub> auf N-Aminonaphthalimid.* Unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O u. N<sub>2</sub>O bildet sich *Naphthalimid*, farblose Nadelchen aus W. F. 300°. — *Einw. von Bromlauge auf N-Aminonaphthalimid.* Unter Abspaltung von NaBr, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> entsteht *Naphthalimid*, F. 300°.

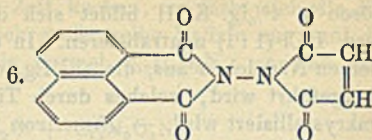
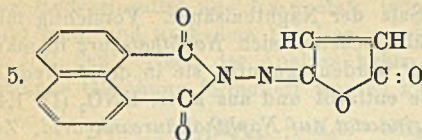
*Acylderivate des N-Aminonaphthalimids von einbasischen Säuren.* B. durch Erhitzen des Imids mit dem betreffenden Säureanhydrid. Bei Ameisensäure wird mit Formamid gearbeitet. Der Acylrest verbindet sich mit dem hypothetischen Radikal:



*Formyl-N-aminonaphthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-COH. Aus Ameisensäure u. Essigsäure farblose Prismen, F. 245–246°. — *Acetyl-N-aminonaphthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>. Farblose Nadelchen aus Eg. F. 260–261°. — *Benzoyl-N-aminonaphthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus verd. Essigsäure farblose Nadelchen, die bei 280° sintern. F. 290–291°. — *Derivate von N-Aminonaphthalimid mit Anhydriden zweibasischer Säuren.* Es bildet sich beim Erhitzen mit dem betreffenden Anhydrid in eisessigsaurer Lsg. zunächst die betreffende Aminonaphthalimilsäure, welche bei längerem Erhitzen mit Eg. unter Wasserabspaltung in das zugehörige Imid übergeht. — *N-Naphthalimilaminobernsteinsäure*, (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)-NH·CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH. Weiße Nadeln. F. 213°. Weit über ihren F. erhitzt, werden sie wieder fest bei 265–270° und schmelzen dann bei 272–273°. Das neue Prod. ist *Succinyl-N-aminonaphthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N-NO<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>. Weiße, in W. unl. Krystalle, die sich durch Lösen in verd. KOH und Ausfällen mit HCl wieder in die Säure zurückbilden lassen. — *N-Naphthalimilaminoäpfelsäure.* Weiße Mikrokrystalle, unl. in Essigsäure, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fallen beim Verdünnen mit W. quantitativ wieder aus. F. 205° unter Zers. — *Maleyl-N-aminonaphthalimid.* B. durch Erhitzen der S. in überschüssigem Acetylchlorid. Weiße Nadelchen. F. 118–120°. Bei vor-



sichtigem Weitererhitzen erhärtet die Substanz bei ca. 150°, um dann bei 215° zu schmelzen. Durch längeres Erhitzen über den letzten F. steigt F. allmählich auf 240° u. bleibt dann konstant. Die erste Verb. (F. 118—120°) wurde als Isomaleinderivat (5.), die zweite als Maleinderivat (6.) identifiziert. Der niedrige F. 215° ist



wohl entstanden durch noch vorhandene Spuren von 5. — *N-Naphthalimilaminocitraconsäure*,  $C_{12}H_7O_2N_2 \cdot C_6H_6O_3$ . Weiße Prismen, ll. in Essigsäure. — *Citraconyl-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N \cdot NO_2H_4C_6$ . Aus verd. A., weißes Krystallpulver. F. 254—255°; unl. in W. und Ä. — *Phthalyl-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : C_8H_4O_2$ . Bildet sich bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf das Imid ohne Zwischenstufe der Säure. Glänzende Blättchen aus Essigsäure. F. 320°. — *Naphthalyl-N-aminonaphthalimid*. Weißes, vollständig flüchtiges Krystallpulver, F. 330°. — *Derivate von N-Aminonaphthalimid mit Aldehyden*. Die Aldehyde im allgemeinen kondensieren mit N-Aminonaphthalimid direkt unter Austritt von W. Eine Ausnahme bilden die, welche ein Phenolhydroxyl in p-Stellung haben (z. B. Oxybenzaldehyd, Protocatechualdehyd und Vanillin), bei denen sich zuerst durch Addition ein wohl charakterisiertes Zwischenprod. bildet, welches unter geeigneten Bedingungen W. abspaltet. — *Äthyliden-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6N_2O_2 \cdot C_2H_4$ . Farblose Nadelchen. F. 172°; ll. in Äthylaldehyd, Eg. und A., wl. in Ä. und W. Wird sehr leicht hydrolysiert. — *Benzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 \cdot CH-C_6H_5$ . Fällt aus essigsaurer Lsg. auf Zus. von Ä. F. 206—207°. — *Cinnamal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : C_9H_8$ . Farblose Nadelchen. F. 195—196°; ll. in A., unl. in Ä. — *O-Oxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6N_2O_2 : C_7H_6O$ . Farblose Nadeln. F. 230—231°; unl. in W., A. und Ä., wl. in k. Eg. — *Derivate mit p-Oxybenzaldehyd*. Läßt man das Imid mit dem Aldehyd in Eg. in der Kälte stehen, so erhält man farblose Nadelchen, fast unl. in Eg., A. u. Ä., unl. in W. Identifiziert als Additionsprod.  $C_{12}H_8O_2N_2 \cdot C_7H_6O_2$ . Erhitzt man das Gemisch, so wird W. abgespalten, und es bildet sich *p-Oxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : C_7H_6O$ . Gelbliche Prismen, die bei 270° sintern, F. 283—284° unter Zers. — *p-Methoxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : C_8H_8O$ . F. 216—217°. Bildet sich unter Wasseraustritt direkt aus dem Imid und Anisaldehyd. Das Additionsprod. läßt sich nicht fassen. — Resorcyaldehyd bildet zunächst ein Zwischenprod., bestehend aus dem Additions- u. Kondensationsprod. Unter Wasseraustritt entsteht *2,4-Dioxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ . F. 288—289°. Sehr beständige Verb., wird durch wss. Alkalien nicht hydrolysiert. — Protocatechualdehyd liefert mit dem Imid ein Additionsprod.  $C_{12}H_6O_2N_2 \cdot N : C_7H_6O_3$  in Form eines hellgelben Krystallpulvers; unl. in W., A., Ä. und Essigäther, wl. in Eg. Wird durch Alkalien leicht gespalten. Bei längerem Erhitzen in Eg. geht es unter Wasserabspaltung über in *3,4-Dioxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 : CH-C_6H_3(OH)_2$ . Gelbe Nadelchen; l. in Eg., wird durch HCl nicht gespalten. Hellgelbe Prismen. — *Derivate mit Vanillin*. Das Additionsprod.  $C_{10}H_8O_2 : N \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$  bildet gelbliche, zu Warzen gruppierte Nadelchen, die bei 220° sintern, F. 226—227°. Das Kondensationsprod.: *3-Methoxy-4-oxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 \cdot N : C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ , bildet farblose Nadelchen, die bei 228° erweichen. F. 231—232°. — *3,4-Dimethoxybenzal-N-aminonaphthalimid*,  $C_{12}H_6O_2N_2 \cdot N : CH-C_6H_3(OCH_3)_2$ . Durch Kondensation des Imids mit Veratrumaldehyd erhalten. Farblose Nadelchen. F. 229—230°. — *Piperonal-N-aminonaphthal-*



*imid*,  $C_{12}H_6O_3N-N:CH \cdot C_6H_5(O_2CH_3)$ . Durch Kondensation von Piperonal mit dem Imid; wl. in A. und Ä., unl. in W. Farblose Nadelchen. F. 256–257°. — *N-Naphthalimil-p-benzochinonmonimin*,  $C_{15}H_6O_3N-N:C_6H_4O$ . B. durch Erhitzen des Imids mit überschüssigem Chinon in Eg. Fällt aus als gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver, unl. in Eg., W., A., Ä. und anderen Lösungsmitteln. Sehr stabile Verb., l. in Alkalien, wird aus der Lsg. durch HCl quantitativ wieder gefällt. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit rotvioletter Farbe, fällt beim Verdünnen mit W. wieder aus. Wird von konz. HCl nicht angegriffen. (Gazz. chim. ital. 41. II. 757–807. 25/1. 1912. [1909–1911.] Bukarest. Chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

**K. Fries und W. Pfaffendorf, Cumarandion, das Sauerstoffisologe des Isatins.**

*Cumarandion*,  $C_8H_4O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO}$ , B. aus *o*-Oxybenzoylameisensäure in 30 Tln. Bzn. mit  $P_2O_5$  im Überschuß bei Siedetemp. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 218; C. 1910. I. 838) oder aus der S. bei der Dest. im Vakuum (bei ca. 20 mm); gelbe, prismatische Tafeln, aus wenig Bzl. oder wasserfreiem Eg., F. 134°;  $Kp_{17}$  142°; zwl. in Bzn., l. in Bzl., Eg., ll. in Ä., Aceton; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbroter Farbe; auf Zusatz von W. zu dieser Lsg. entsteht die *o*-Oxybenzoylameisensäure; läßt man die  $H_2SO_4$ -Lösung längere Zeit stehen, so entweicht CO, sie wird farblos, und auf Wasserzusatz fällt Salicylsäure aus. Cumarandion nimmt sehr leicht, schon aus der Luft W. auf unter Rückbildung der *o*-Oxybenzoylameisensäure, Alkalien und SS. beschleunigen diesen Vorgang. Beim Erhitzen der Diketo-verb. auf ca. 220° spaltet sie CO ab, anscheinend unter B. eines polymeren *Salicylids*,  $C_7H_4O_2$ , rosafarben, amorph, aus Chlf. + Eg. oder A., sintert gegen 150° wird bei ca. 200° klar u. zähflüssig, bei 240° dünnflüssig, der Schmelzfluß erstarrt wieder zu einem roten Glase; kaum l. in A., Eg., Bzn., Aceton, etwas mehr in Bzl., ll. in Chlf.; gibt beim Kochen mit alkoh. Alkali Salicylsäure. — *o*-Oxybenzoylameisensäureäthylester,  $C_{10}H_{10}O_4$ , B. aus Cumarandion mit absol. A. bei Siedetemp.; gelbe, ölige Fl., erstarrt in einer Kältemischung; F. 15°; ist auch bei 15 mm nicht unzers. destillierbar; spaltet A. ab unter Rückbildung von Cumarandion; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit bräunlichgelber Farbe; gibt die Indopheninreaktion. — *Cumarandion-3-phenylhydrazon*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , B. in Eg. mit 1 Mol. Phenylhydrazin bei Siedetemp.; gelbe, schuppenförmige Krystalle, aus Eg., A. oder Bzl., F. 185°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit braunroter Farbe; wird von k., wss. Alkali kaum angegriffen; ll. dagegen in w. alkoh. Alkali; beim Neutralisieren erhält man das *Phenylhydrazon der o*-Oxybenzoylameisensäure,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ , das auch direkt aus der S. erhalten werden kann; hellgelbe Nadelchen, aus stark verd. A., F. 148° (Zers.); sl. in A. und Eg., l. in W., wl. in Bzl., Bzn.; geht leicht in das Phenylhydrazon des Lactons über, z. B. beim Kochen seiner Lsg. in Eg. mit etwas konz. HCl. — Bei der Einw. von *o*-Phenylendiamin auf Cumarandion entsteht nicht Cumarophenazin, sondern vielmehr das von der Ketonsäure sich herleitende  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxyphenyl]-chinoxalin (vgl. MARCHLEWSKI etc., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2294; C. 1901. II. 474).

*Anil der o*-Oxybenzoylameisensäure,  $C_{14}H_{11}O_2N$ , B. aus Cumarandion u. Anilin in Bzl., Eg. oder A. bei Siedetemp.; hellgelbe Tafeln, aus A. oder Bzn., F. 102°; l. in verd. Sodalaug; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit goldgelber Farbe. Ließ sich ebensowenig wie nachstehend beschriebene Verb. durch Wasserabspaltung in einen Abkömmling des Cumarandions überführen. *Acetylverb.*, F. 138°. — *o*-Oxybenzoylameisensäure-[*p*-dimethylaminoanil],  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot C(COOH) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , B. aus Cumarandion und *p*-Aminodimethylanilin in h. Bzl.-Lsg.; tiefrote, metallisch glänzende Nadeln, aus A., F. 153°; ll. in Eg., l. in A., Bzl., wl. in Bzu. Monochlorhydrat: gelbe Prismen; auch das Mononatriumsalz ist gelb gefärbt. Das Anil ist kaum l. in  $\frac{2}{1}$ -u., k. Sodalsg., merklich erst beim Kochen; es wird durch

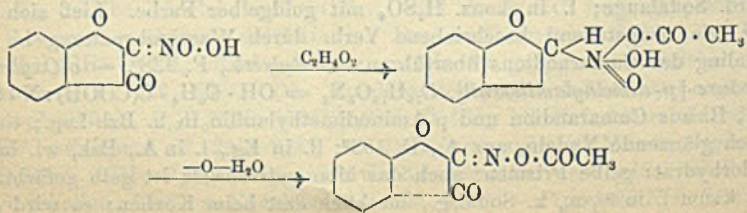


verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Siedehitze rasch in primäre Base und Keton säure gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin das Hydrazon, mit *o*-Phenylendiamin das Chinoxalin der *o*-Oxybenzoylameisensäure. — *Benzoat des o*-Oxybenzoylameisensäure-*[p*-dimethylaminoanilids],  $C_{23}H_{20}O_4N_2 = RH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , B. aus Cumarandion-2-*[p*-dimethylaminoanil] (vgl. FRIES, HASSELBALCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 124; C. 1911. I. 655) in A. mit NaOH bei Siedetemp., und Schütteln mit Benzoylchlorid; rote Prismen, aus A., F. 138°; ll. in Eg., Bzl., l. in A., wl. in Bzn.; gibt mit alkoh. KOH u. Ansäuern mit Essigsäure die ursprüngliche Verb. zurück.

*3,5-Dibrom-2-oxybenzoylameisensäure*,  $C_8H_4O_4Br_2 \cdot H_2O$ , B. aus Cumarandion in Eg. mit Br im Überschub als Monohydrat; schwach gelblich gefärbte Nadeln, aus W. + konz. HCl, F. unscharf gegen 100°; gibt an der Luft einen großen Teil des gebundenen W. ab, vollständig im  $CaCl_2$ -Exsiccator unter B. der wasserfreien S. (vgl. FRIES, MOSKOPP, LIEBIGS Ann. 372. 199; C. 1910. I. 2084); F. 148° (Zers.); besitzt anscheinend keine Neigung zur Lactonbildung. — *2-Bromcumaranon*,  $C_8H_5O_3Br$ , B. aus Cumaranon (1 g) in  $CCl_4$  mit Br (1,25 g) unter Eiskühlung; derbe, prismatische Krystalle, aus PAe., F. 87°; bräunt sich nicht an der Luft; ll. außer in Bzn. u. PAe. Neben dieser Verb. wurden Nadeln erhalten, die sich bei mehrtägigem Stehen braun färben und als *2,2'*-Dibromcumaranon,  $C_8H_4O_3Br_2$ , erwiesen, das man rein aus Cumaranon in 10 Tln.  $CCl_4$  mit 2,7 Tln. Br erhält; schwach gelblich gefärbte Nadeln, aus Methylalkohol, F. 142°; ll. in Bzl., Eg., Ä., schwerer in A., noch schwerer in Bzn.; l. in verd. NaOH in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Zers.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit braungelber Farbe; beim schwachen Anwärmen der Lsg. entweicht HBr, wobei zuerst Cumarandion, später bromhaltige Salicylsäure entsteht; auch 2-Oxybenzoylameisensäure läßt sich nachweisen. Beim Erhitzen der Eg.- oder A.-Lsg. des Dibromcumaranons mit *o*-Phenylendiamin entsteht Cumarophenazin. — *2,2'*-Dichlorcumaranon,  $C_8H_4O_3Cl_2$ , B. aus 1 Tl. Cumaranon in 4 Tln. Eg. beim Sättigen mit Cl in der Kälte; weiße, prismatische Krystalle, aus PAe., F. 70°; ll. in organ. Lösungsmitteln, außer in PAe.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe; gibt mit *o*-Phenylendiamin, aber langsamer als die Dibromverb. Cumarophenazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 154—62. 25/1. [6/1.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

B. Stoermer, *Berichtigung zu meiner Arbeit: Über das Analogon des Isatins in der Cumaronreihe, das Cumarandion*. Im Anschluß an die vorstehende Mitteilung von FRIES u. PFAFFENDORF teilt Vf. mit, daß die früher (vgl. STOERMER, MIELCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 199; C. 1909. I. 539) für ein Hydrat des Oxybenzoylameisensäurelactons gehaltene Verb. vom F. 178° nach weiteren Unterss. mit C. BRACHMANN (Diss. Rostock, 1911) mit dem Acetylcster des Oximinocumaranons,  $C_{10}H_7O_4N$ , identisch ist und sich schon vor der Behandlung mit Chromsäure aus dem aci-Nitrocumaranon bildet. — Eine Erklärung für diese Bildungsweise bietet sich darin, daß das freie aci-Nitrocumaranon in gewissen Lösungsmitteln eine Selbstzers. erleidet, unter deren Prodd. sich auch das Oximinocumaranon befindet, aus dem dann nach folgendem Schema:

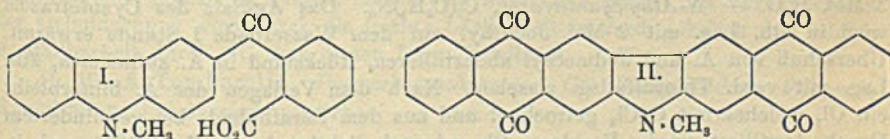




durch Anlagerung von Essigsäure und Reduktion Acetyloximinocumaranon entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 162—63. 25/1. [6/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Franz Ehrenreich, *Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol und Phthalsäureanhydrid*. Die von STÜMMER (Monatshefte f. Chemie 28. 411; C. 1907. II. 817) bei der Kondensation äquimolekularer Mengen von Carbazol und Phthalsäureanhydrid neben Carbazol-N-phthaloylsäure erhaltene, als *Carbazol-C-monophthaloylsäure* angesprochene Verb. vom F. 312° erwies sich als identisch mit der *Carbazoldiphthaloylsäure* von SCHOLL u. NERVIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1249; C. 1911. II. 92). — Vf. studierte den Verlauf der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. bei *Methylcarbazol* u. Phthalsäureanhydrid, wobei der Eintritt des Phthalsäurerestes an den N ausgeschlossen ist. Unter Anwendung äquimolekularer Mengen von Methylcarbazol u. Phthalsäureanhydrid entsteht als Hauptprod. *Methylcarbazoldiphthaloylsäure*, daneben in geringen Mengen *Methylcarbazoldiphthaloylsäure*; die Ausbeute an Diphthaloylsäure wird durch Anwendung der doppelten Menge von Phthalsäureanhydrid beträchtlich erhöht.

Die Darst. von *Methylcarbazol* erfolgt besser als nach GRAEBE (LIEBIGS Ann. 202. 23) durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Carbazolkalium bei Zimmertemp., wobei in kurzer Zeit nahezu quantitative Umsetzung erfolgt; das entstandene Methylcarbazol ist farblos, F. 87°. In ebenso glatter Weise und fast quantitativer Ausbeute wird Methylcarbazol durch 1—2-stdg. Stehen von Carbazolkalium mit überschüssigem Dimethylsulfat erhalten. — Aus 9 g Phthalsäureanhydrid und 10 g Methylcarbazol in 300 ccm Benzol mit 20 g  $\text{AlCl}_3$  wurden nach 8-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten: 8 g *Methylcarbazolmonophthaloylsäure*, 3 g *Methylcarbazoldiphthaloylsäure* und geringe Mengen Benzoylbenzoesäure. Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel ist zur Darst. von Methylcarbazolmonophthaloylsäure weniger geeignet, scheint aber die Ausbeute an Diphthaloylsäure zu erhöhen. — *Methylcarbazoldiphthaloylsäure*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{I}$ . (Formel analog der Carbazoldiphthaloylsäure von SCHOLL u. NERVIUS, l. c.), große Rhomben (aus A.), l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u. Eg., unl. in W. Die kirschrote Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird auf Zusatz von konz.  $\text{HNO}_3$  grün. Durch 8-stdg. Kochen mit HJ werden nur 19% des gesamten Methyls abgespalten; die Haftenergie von Alkyl am N wird demnach, entgegen den bisherigen Erfahrungen, durch den Eintritt der Phthaloylgruppe erhöht. Da nach GOLDSCHMIEDT negative Substituenten in m-Stellung den geringsten lockernenden Einfluß auf die Alkylgruppe ausüben, liegt die Vermutung nahe, daß die Phthaloylierung von Carbazol in m-Stellung zu der Stickstoffbindung des Carbazolkernes stattfindet.

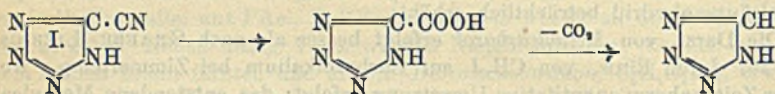


Mit Thionylchlorid gibt Methylcarbazoldiphthaloylsäure einen in sd. A. unl. Körper; wahrscheinlich erfolgt Kondensation zu einem Anthrachinonderivat. — Der aus dem Silbersalz durch 24-stdg. Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  bei Zimmertemp. oder aus dem mit  $\text{PCl}_5$  entstehenden Chlorid mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhaltliche *normale Methylcarbazoldiphthaloylsäuremethylester*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , bildet monokline Prismen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 146°. Ein Pseudoester konnte nicht erhalten werden. — *Methylcarbazoldiphthaloylsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , feine Nadeln (aus sd. Eg.), F. 330°; unl. in den gebräuchlichen organ. Mitteln, nur l. in Eg. bei langem Kochen. Gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine kirschrote Färbung, die mit konz.  $\text{HNO}_3$  gelb wird. Die S. spaltet selbst bei 8-stdg. Erhitzen

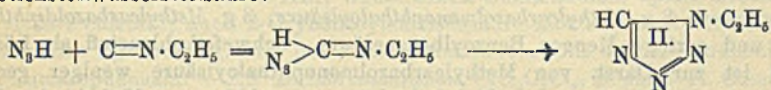


mit HJ keine Spur von Halogenalkyl ab. — *Methylcarbazoldiphthaloylsäuredimethylester*,  $C_{21}H_{29}O_6N$ , aus dem Ag-Salz mit  $CH_3J$  auf dem Wasserbad; große, weiße Prismen (aus A.), F. 196°. — *2,3,6,7-Diphthaloylmethylcarbazol*,  $C_{26}H_{15}O_4N$  = II., entsteht durch 6-stdg. Erhitzen von Methylcarbazoldiphthaloylsäure mit der 50-fachen Menge konz.  $H_2SO_4$  auf 105°; rötlichgelbe Täfelchen (aus Chinolin), schm. nicht bis 400°, unl. in den meisten Mitteln. Die blauviolette Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird mit  $HNO_3$  orange. (Monatshefte f. Chemie 32. 1103—14. 22/12. [19/10.\*] 1911. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) HÖRN.

E. Oliveri-Mandalà und T. Passalacqua, *Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Cyan. Bildung von Cyanotetrazol*. Leitet man Cyan in eine konz. wss. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure, so tritt unter Kondensation B. von *Cyanotetrazol*,  $C_2HN_5$ , ein. Vf. geben ihm die Konstitution I. aus folgenden Gründen: Die Verb. ist durch Alkalien verseifbar, die Gruppe  $-CN$  scheidet quantitativ  $NH_3$  ab. Die dabei entstehende *Tetrazolcarbonsäure* ist nicht faßbar, sondern nur das Endprod. *Tetrazol*:



Ist der Imidwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt, so läßt sich die entsprechende S. greifen. Aus N-Äthylecyanotetrazol konnte das *N-Äthyltetrazol* (II.) hergestellt werden, welches identisch war mit dem Kondensationsprod. aus Äthylcarbylamin und Stickstoffwasserstoffsäure:



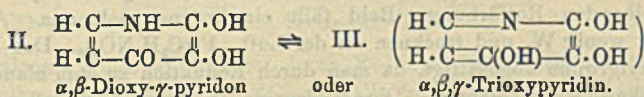
Experimenteller Teil. *Cyanotetrazol*,  $C_2HN_5$  (I.). Cyan, entwickelt durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches aus  $HgCN_2$  u.  $HgCl_2$ , wird unter Abkühlen in eine 40%ig. wss. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure bis zur Sättigung geleitet. Über Nacht stehen lassen, dann auf dem Wasserbade zur Sirupskonsistenz eindampfen und im Vakuum über  $H_2SO_4$  vollständig trocknen. Rückstand aus Bzl. umkrystallisieren. Nadeln, die bei ca. 70° sich rötlen u. bei 99° zu einer braunroten Fl. schmelzen. Das Cyanotetrazol hat stark saure Rk., sl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in Toluol und  $CS_2$ . Gibt in W. unl. Salze, Ag-Salz l. in  $NH_3$ . Hg-Salz weiß, Cu-Salz himmelblau. Ba-Salz krystallisiert mit 3 Mol.  $H_2O$ . — *N-Äthylcyanotetrazol*,  $C_2(C_2H_5)N_5$ . Das Ag-Salz des Cyanotetrazols wird in äth. Lsg. mit 2 Mol. Jodäthyl auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt. Überschuß von Ä. und Jodmethyl abdestillieren, Rückstand in Ä. aufnehmen, äth. Lsg. mit verd. Thiosulfatlsg. waschen. Nach dem Verjagen des Ä. hinterbleibt ein Öl, welches mit  $CaCl_2$  getrocknet und aus dem Paraffinbade bei vermindertem Druck destilliert wird. Farbloses Öl, schwach lichtbrechend, Kp.<sub>46</sub> 127°; unl. in W., l. in allen organischen Lösungsmitteln. — *N-Äthyltetrazolcarbonsäureamid*,  $C(C_2H_5)N_4 \cdot CONH_2$ . Entsteht leicht durch Verseifen des korrespondierenden Nitrils mit  $H_2O_2$ . Eine alkoh. Lsg. des N-Äthylecyanotetrazols wird mit NaOH alkalisiert und mit 3%ig.  $H_2O_2$  auf dem Wasserbade auf 50–60° bis zum Aufhören der Gasentw. erwärmt. Abdampfen zur Trockene, Rückstand mit A. und Ä. ausziehen. Nach dem Abdampfen umkrystallisieren aus A. Glänzende Blättchen, F. 125–126°, wl. in W., A., Ä. und Aceton, unl. in Bzl. und Toluol. — *N-Äthyltetrazolcarbonsäure*,  $C(C_2H_5)N_4 \cdot COOH$ . B. durch Erwärmen von Äthylecyanotetrazol mit methylalkoh. 25%ig. KOH bis zum Aufhören der  $NH_3$ -Entw. Neutralisieren mit  $H_2SO_4$ ,



auf dem Wasserbade zur Trockene verdampfen. Rückstand mit w. A. ausziehen. Nach dem Verdampfen des A. hinterbleibt ein dickes Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Prinatische Nadeln aus Bzl., F. 124—125° unter B. des Anhydrids. Ll. in W., wl. in Ä., A., Aceton und Essigsäure, swl. in Bzl., Toluol und CS<sub>2</sub>. Ag-Salz große Prismen. — *N*-Äthyltetrazol, CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>4</sub> (II.). Beim Erhitzen der eben beschriebenen S. im Paraffinbade auf 130—140° wird quantitativ CO<sub>2</sub> abgespalten, wobei *N*-Äthyltetrazol als farbloses Öl zurückbleibt. Analysiert als Platinchlorid-doppelsalz. (Gazz. chim. ital. 41. II. 430—35. 5/12. [26/6.] 1911. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

**A. Peratoner, Untersuchungen über  $\gamma$ -Oxyppyron und einige Derivate desselben.** Vt. gibt ein zusammenfassendes Referat über die gesamte einschlägige Literatur und beschreibt dann seine eigenen Verss. I. *Nitrosodipyromekonsäure nach Ost*, [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>]. B. durch Einw. von Äthylnitrit auf Pyromekonsäure in chloroformischer Lsg. Kanariengelber, krystallinischer Nd. Die Verb. wurde in Lsg. von Eg. mit Phenylhydrazin in der Kälte behandelt. Beim Eingießen in W. fällt das Reaktionsprod. harzartig aus. Abfiltrieren und nacheinander mit k. A. und Bzl. ausziehen. Es hinterbleibt eine krystallinische M., welche in k. Xylol teilweise l. ist. Aus der Lsg. erhält man durch Einengen büschelartig gruppierte, weißgraue Krystalle, F. 165°. Das Unl. wird durch Auswaschen mit Bzl. gereinigt, wobei gelbe Nadeln vom F. 199—200° zurückbleiben. Beide Verb. wurden durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt und analysiert. Identifiziert als isomere *Dihydrazoxime der Pyromekonsäure* (I.). Die Isomerie ist eine sterische, da beide Verb. dasselbe Oxydationsprod. liefern. Lösen in A. und in der Kälte mit einer alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. versetzen. Schütteln mit Ä., wobei die Farbe der Lsg. bald in Rot übergeht, sodann abdampfen. In beiden Fällen hinterbleiben in durchscheinendem Lichte dunkelrote, in auffallendem Lichte schwarze Nadelchen mit metallischem Glanze vom F. 137—138°. Identifiziert als *Osoetetrazon der Pyromekonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O(NOH)(N·N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — *Osotriaxolverb.* Beide Hydrazoxime verlieren beim Erhitzen über ihren F. (ca. 210°) ein Mol. W. und liefern ein Prod., welches aus Bzl. in weißen Nadelchen krystallisiert. F. 242°. — *Chinoxalinverb.* B. durch Einw. einer Lsg. von salzsaurem o-Phenylendiamin und Na-Acetat in Eg. auf Nitrosodipyromekonsäure. 1 Stde. stehen lassen. Eingießen der rotbraunen Lsg. in viel W. und die entstandene Lsg. einige Tage in flacher Schale an der Luft stehen lassen, wobei der größte Teil des Reaktionsprod. als voluminöse, gelbe M. ausfällt. Abfiltrieren und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Im CO<sub>2</sub>-Strom sublimieren. Citronengelbe, glänzende Nadeln, färben sich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün. Das Vorhandensein der Oximidgruppe wird durch die leichte Löslichkeit in verd. Alkalien und leichte Ausfällbarkeit durch CO<sub>2</sub> aus diesen Lsgg. bewiesen.

II. Mit **A. Tamburello**. *Pyromekazonsäure nach Ost (Dioxyppyridon)*. Folgende Konstitutionsformeln sind möglich:



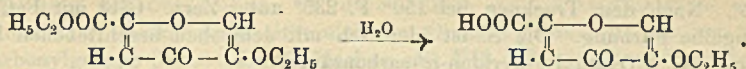
Hergestellt wurde die Pyromekazonsäure durch Einw. von SO<sub>3</sub> auf eine wss. Anschwemmung von Nitropyromekonsäure, Aufnehmen der dabei ebenfalls entstehenden Pyromekonsäure in Chlf. und Reduzieren des Unl. mit HJ. Gibt ein bei 153—155° schm. *Diacetylprod.*, wodurch das Vorhandensein einer NH- und CO-Gruppe in p-Stellung erwiesen ist. Außerdem bewiesen durch Herat. des *Methylesters der Diacetylpyromekazonsäure*. B. durch Einw. von Diazomethan in





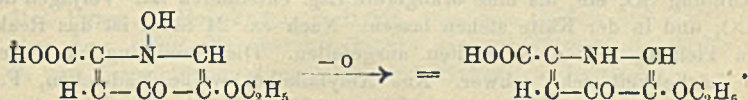


*Komensäure. Synthese von n. Oxypyridon. 1. Hydroxylamin und Äthylkomensäure.* Die Äthylkomensäure bildet sich durch partielle Verseifung des Diäthylesters mit kochendem W.:

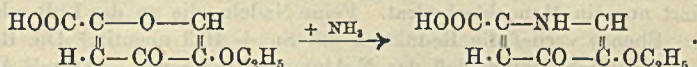


Entfärben mit Tierkohle, Umkrystallisieren aus W. F. 239—240°. Kochen mit Hydroxylamin in verd. alkoh. oder wss. Lsg. Aus der orangefarbigen Lsg. fällt beim Abkühlen eine voluminöse, weiße Krystallmasse aus. Behandeln mit Aceton. Unveränderte Äthylkomensäure bleibt ungel., das stickstoffhaltige Prod. krystallisiert beim Einengen der Lsg. aus.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ . Schm. nach dem Trocknen bei 120° scharf bei 174—175°. — *Äthylester.* Die aus Aceton umkrystallisierte S. vom F. 174—175° wird in A. gel. und die Lsg. mit trockenem HCl-Gas gesättigt; nach dem Abdestillieren des A. scheidet sich das Reaktionsprod. krystallinisch aus. Nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Natronkalk wird die M. verschiedentlich aus W. umkrystallisiert. Feine, weiße Nadelchen, F. 156°. Gibt mit Lackmus keine Färbung, jedoch mit  $\text{FeCl}_3$  eine rotbraune Lsg. — *Acetylderivat.* Der Ester wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Überschuß des Lösungsmittels abdestillieren, Rückstand über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Natronkalk trocknen und aus Bzn. umkrystallisieren. Weiße Nadelchen, rosettenartig gruppiert, F. 81—82°. Die wss. alkoh. Lsg. reagiert nicht mit  $\text{FeCl}_3$ .

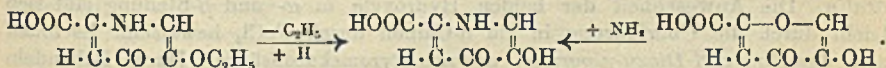
2. *Hydroxylamin und Diäthylkomensäureester.* Die Lsg. des Esters wird mit wss. Hydroxylaminslg. eben aufgeköcht, sodann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine weiße Krystallmasse aus. Auswaschen mit wenig k. W., Umkrystallisieren aus W. Weiße Nadelchen, F. 156°. Identisch mit dem eben beschriebenen Äthylester des Reaktionsprod. von Hydroxylamin mit Äthylkomensäure. Liefert beim Verseifen auch dieselbe Säure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COOH})(\text{NOH})$ . — Wird n. Oxypyridon mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  reduziert, so erhält man den  $\beta$ -Äthylester der  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -pyridon- $\alpha'$ -carbonsäure:



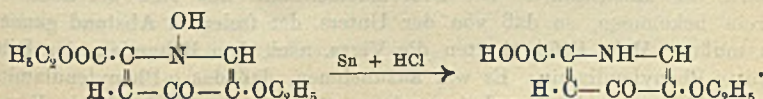
Dasselbe Prod. entsteht bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Äthylkomensäure:



Andererseits erhält man durch Verseifen des oben genannten Reduktionsprod. denselben Körper:



In analoger Weise erhält man durch Reduktion der Verb. aus Hydroxylamin und Diäthylkomester mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  ebenfalls den Äthylester der  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -pyridon- $\alpha'$ -carbonsäure:

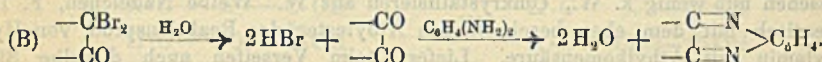
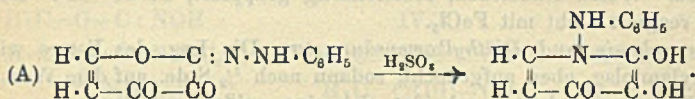


3. *Reduktion von n. Oxy- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -pyridon- $\alpha'$ -carbonsäure.* Man läßt  $\text{Sn} + \text{HCl}$



in der Kälte einwirken, fällt nach 2 Tagen das Sn mit  $H_2S$ , dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und wäscht den Rückstand HCl-frei. Umkrystallisieren aus W. Leuchtende, zu Rosetten gruppierte Nadeln mit Krystallwasser, F. 224 bis 225°. Nach dem Trocknen bei 150° F. 235° unter Zers. Gibt mit  $FeCl_3$  eine orangegelbe Färbung. Die S. ist identisch mit dem oben beschriebenen Reduktionsprod. der  $\beta$ -Oxäthyl- $\gamma$ -pyridon- $\alpha$ -carbonsäure.

V. Mit E. Carapelle. *Hydrazone der Pyrokomensäure und ihrer Derivate*. Die Hydrazone bilden sich beim Mischen der wss. Lsg. der S. mit dem Acetat einer Diazoverb., wobei sie sofort ausfallen. Der blutrote Nd. wird schnell abgesaugt, einige Zeit im Eisschrank stehen gelassen und dann mit k. W. ausgewaschen. Man erhält so das *Hydrazon der Pyrokomensäure* als blutrote, amorphe M. vom F. 175—176°. Aus Xylol umgelöst purpurrote, amorphe M. vom F. 176°. *Trihydrazon*. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Hydrazon erhält man zwei isomere Trihydrazone, das eine als citronengelbe Nadeln aus A., F. 161—162°, das andere in tiefgelben Nadeln aus Bzl., F. 212—214°. — *Chinoxalin des Monohydrazons*. Durch Behandeln des Monohydrazons mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lsg. und Eingießen des Reaktionsprod. in viel W. fällt das Chinoxalin sofort aus. F. 245°. Diese B. macht das Vorhandensein einer CO-Gruppe in o-Stellung unzweifelhaft. — *Anilodioxypyridon*. Die Umbildung des Monohydrazons in ein Derivat der Oxyppyridonsäure gemäß dem Schema (A):



läßt sich leicht bewerkstelligen. Man leitet in die wss. Ausschwemmung unter guter Kühlung  $SO_2$  ein, bis eine orangerote Lsg. entstanden ist. Verjagen der  $SO_2$  durch  $CO_2$  und in der Kälte stehen lassen. Nach ca. 24 Stdn. ist das Reaktionsprod. in kleinen, gelben Krystallen ausgefallen. Die Reinigung ist wegen der leichten Löslichkeit sehr schwer. Aus Amylalkohol weiße Nadelchen, F. 220°. Für die Konstitution sind 2 Formeln (VIII. und IX.) möglich. Der Phenylhydrazinrest läßt sich auch bei längerem Erhitzen mit rauchender HCl nicht abspalten. Es resultiert nur ein Monochlorhydrat. Feine Nadeln, die an der Luft sehr schnell verharzen. Ebenso verlief die Reduktion mit Sn + HCl negativ. Die Beständigkeit der Verb. spricht dafür, daß das N-Atom im Kerne ist. — Das N-Anilo- $\alpha, \beta$ -dioxypyridon reagiert sehr leicht mit Essigsäureanhydrid unter B. des *Diacetyl-derivates*. Leuchtende Schuppen aus Eg., F. 155—156°. — *Chinon und sein Chinoxalin*. Die Anwesenheit der beiden Hydroxyle in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung läßt sich leicht durch die Überführung in ein o-Chinon durch  $FeCl_3$  beweisen. Es bildet sich dasselbe  $\alpha, \beta$ -Dioxypyridon wie aus Pyromekazonsäure. Durch Behandeln mit o-Phenylendiamin entsteht das analoge *Chinoxalin*. Goldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 181—182° unter Sublimation.

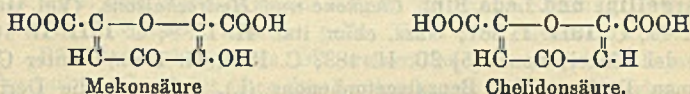
VI. Mit A. d'Angelo. *Über die Struktur der Dibromkomensäure und die Tautomerie der Komensäure*. Die Dibromkomensäure ließ sich bei allen Verss. nicht rein bekommen, so daß von der Unters. der freien S. Abstand genommen werden mußte. Mehr Erfolg hatten die Verss. nach dem Behandeln des Dibromprod. mit o-Phenylendiamin. Es war anzunehmen, daß das o-Phenylendiamin mit den Carbonylgruppen in 3 und 4 reagieren würde unter B. der Verb. X. Aber das gebildete *Chinoxalin* war bromfrei und entsprach der Formel XI. Durch



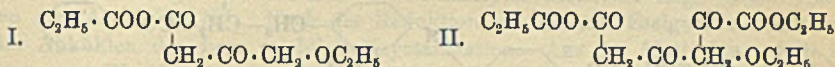
einen exakten Vers. wurde nachgewiesen, daß 1 Mol. des Diamins 2 Mol. HBr bei der B. des Chinoxalins abspaltet. Die Rk. kann nach dem Schema (B) formuliert werden.

*Hydrazon des Chinoxalins.* B. durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Chinoxalin: Der Stickstoffrest sitzt nicht am O des Pyronkernes, sondern tritt an die Carbonylgruppe (XII). Durch Kochen mit HCl läßt sich das Phenylhydrazin leicht wieder abspalten. In Zusammenfassung der Resultate ergibt es sich mit Bestimmtheit, daß der Komensäure die Ketomethylenformel zukommt. (Gazz. chim. ital. 41. II. 619—85. 25/1. 1912. [12/12. 1911.] Rom.) GRIMME.

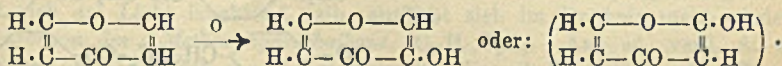
**A. Peratoner, Synthese von Pyromekonsäure.** Der Triäthylester der Mekonsäure liefert bei seiner Spaltung quantitativ 1 Mol. Äthylacetyläther und 2 Mol. Oxalsäure (gebildet aus 2 Alkohol). Wegen dieser Übereinstimmung mit der Chelidonsäure ergibt sich für die Mekonsäure die Konstitution einer Oxychelidonsäure (3-Oxy- $\gamma$ -pyron-1,6-dicarbonensäure):



Für die Synthese ergibt sich hieraus folgendes: Man kondensiert Äthylacetyläther nacheinander mit je 1 Mol. Äthylloxalat. Man erhält dabei zunächst eine fl. Verb. (I.) und dann eine feste (II.). Beides sind typische 1,3-Diketone, geben



mit FeCl<sub>3</sub> Farbenrkk. und liefern wohlcharakterisierte Cu-Verbb. Es war jedoch nicht möglich, von dem festen Körper II. durch Dehydrierung und Ringschließung zu einem Triäthylprod. zu gelangen, welches bei der Oxydation Methylmekonsäure geliefert hätte. Bessere Aussichten eröffnete folgender Vers.: Eine abgekühlte Lsg. von 1 Mol. Pyron, 1 Mol. FeSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gab beim Stehen mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 3%ig. wss. Lsg. sofort die charakteristische blutrote Färbung der Mekonderivate durch B. von Pyromekonsäure einerseits und Ferrisalz andererseits:



Ob die Oxydation in 2 oder 3 stattgefunden hat, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. — *Propargyl- oder Acetonester.* Die Herst. erfolgt am besten in eisernen oder stählernen Gefäßen. Man läßt höchstkonz. alkoh. Kalilauge mit Tribromhydrin reagieren, unter Erhitzen auf freier Flamme. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt der Propargylester, der über das Ag-Salz gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt höchstens 10% der Theorie. — *Oxyäthylacetonmonoxalester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · O · CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · CO · CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. durch Erwärmen des Propargylesters mit Äthylloxalat u. Na in absolut alkoh. Lsg. Die gelbe Farbe der Lsg. geht bald in Rotbraun über. Abdampfen bei etwa 40°. Das zurückbleibende Na-Salz, eine gelblichrote, amorphe M., wird in wenig W. aufgenommen. Ansäuern mit Essigsäure und Ausschütteln mit Ä. Beim Abdampfen hinterbleibt das Diketon als rotgelbes Öl. Nach dem Rektifizieren Kp.<sub>20</sub> 135—140°. Gibt in wss. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> die für Diketone charakteristische kirschrote Färbung, mit Cu-Acetat ein schönes grünes Cu-Salz.

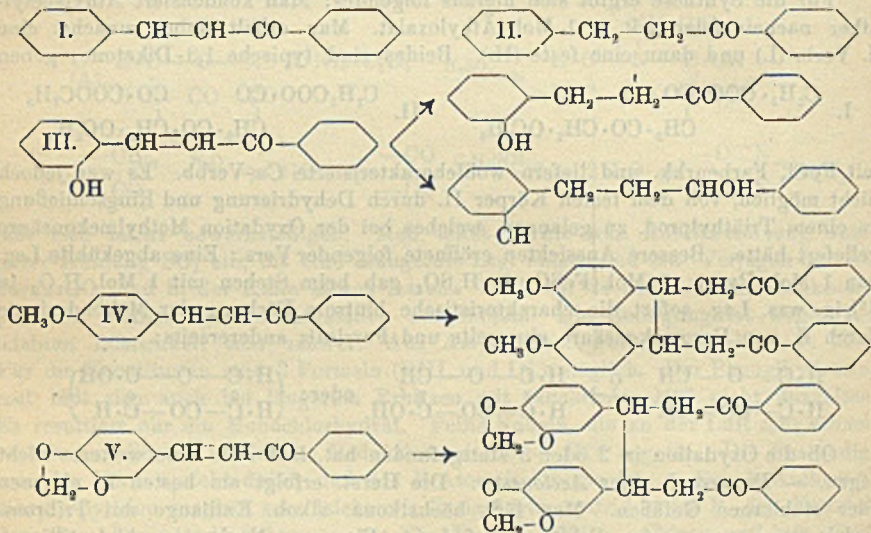
*Äthoxyacetondioxalester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> · CO · CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · CO · CH<sub>2</sub> · CO · CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. durch Einw. von Äthylloxalat auf den Monoxalester. Durch Sublimation des Roh-



prod. bei 20 mm erhält man bei 100° wenig gelbes Öl (den Ester) und einen festen Körper. Aus W. farblose Nadeln. Nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$ , F. 124—125°. Charakterisiert als 1,3,5-Triketon durch die grüne Färbung mit  $FeCl_3$  u. das grüne Cu-Salz. — Beim Erhitzen mit HJ bildet sich ein krystallinisches Prod. Aus W. farblose, glänzende Blättchen, F. 104—105°, welche als *normale Pimelinsäure* identifiziert wurden.

*Pyron und  $H_2O_2$ .* Man läßt Pyron in wss. Lsg. unter Zusatz von  $FeSO_4$  und  $H_2SO_4$  mit  $H_2O_2$  reagieren. Die Lsg. färbt sich sofort blutrot. Alkalisieren mit  $NH_3$  und 1 Stde. in der Kälte stehen lassen, überschüssiges  $NH_3$  durch Einleiten von Luft ablassen, nach einigen Tagen  $Fe(OH)_3$  abfiltrieren u. das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Durch Sublimation reinigen, aus Bzl. umkrystallisieren. Weiße oder gelbliche Nadeln, F. 117—118°. Identifiziert als 1,5-Dioxypyron oder *Pyromekonsäure*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 686—97. 25/1. 1912. [25/12. 1911.] Rom.) GRIMME.

**E. Bargellini und Leda Bini, Chalkone und Hydrochalkone.** (Vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 43; C. 1911. I. 981; Gazz. chim. ital. 41. II. 8; C. 1911. II. 1683; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 183; C. 1911. II. 1788.) Unter Chalkonen versteht man Derivate des Benzalacetophenons (I), während die Derivate des Benzylacetophenons (II.) Hydrochalkone genannt werden:



Die Derivate von I. sind sehr verbreitet im Pflanzenreich (z. B. Butein, Eriodictyol, Homoeriodictyol, Hesperitin und wahrscheinlich auch Naringenin), dann aber auch bilden sie wertvolle Zwischenprodd. bei der Synthese von gelben Farbstoffen der Flavongruppe. Ein Derivat des Typ II. ist das Florentin (als Glucosid Florizin), ein 4-2'-4'-6'-Tetraoxyhydrochalkon. Derivate des Hydrochalkons sind zahlreich hergestellt worden, z. B. durch Zers. von 2-Oxybenzalacetophenon mit HCl. Ein zweiter Weg ist die Kondensation von Hydrozimtsäure mit Resorzin in Ggw. von  $ZnCl_2$ . Methylderivate entstehen beim Zers. von Benzylbenzoylessigester mit alkoh. KOH. Vff. haben versucht, Hydrochalkone durch Hydrogenisierung von Chalkonen zu erhalten, sind dabei aber auf große Schwierigkeiten gestoßen: Behandelt man z. B. Chalkone mit gewissen Reduktionsmitteln, wie Na-Amalgam, so erhielt man nicht nur Hydrogenisierung der Doppelbindungen,



sondern auch die CO-Gruppe wird in CHOH übergeführt, so daß man zu Derivaten des Diphenylpropylalkohols kommt. Beispiel III. sei als Beweis angeführt.

Aus den sekundären Alkoholen kann man zu den betreffenden Hydrochalkonen durch Oxydation mit Chromsäure kommen. — Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert Kondensationsprodd. So erhielten Vff. aus 4-Methoxychalkon und 3-4-Methoxychalkon Kondensationen als Diketone des Typs IV. und V.

Besseren Erfolg hatten die Verss. mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwamm. Die CO-Gruppe bleibt intakt, und die Reduktion findet nur an der Doppelbindung statt. — Zu erwähnen ist, daß die Hydrochalkone charakteristische Oxime und Semicarbazone liefern, während die entsprechenden Chalkone mit Hydroxylamin oder Semicarbazid nicht reagieren, vielleicht wegen der Nachbarschaft der Doppelbindung zur CO-Gruppe.

Experimenteller Teil. 1. *2-Oxychalkon*,  $C_6H_4(OH)CH = CH-CO-C_6H_5$ . Bildung durch Kondensation von Salicylaldehyd und Acetophenon in Gegenwart von NaOH. Gelbe Nadelchen aus verd. A. F. 153—155°. Leitet man in die äth. Lsg. in Ggw. von Platinschwamm längere Zeit unter Kühlung H ein, so färbt sich die Fl. in 48 Stunden intensiv gelb. Nach dem Filtrieren wird der Ä. abdestilliert. Rückstand (bellgrünes Öl) erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch: *2-Oxyhydrochalkon*. Gereinigt über das Semicarbazon, farblose Blättchen aus verd. A. F. 91—92°. — *Semicarbazon des 2-Oxyhydrochalkons*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ . Aus sd. Bzl. weiße Nadelchen, sintern bei 170°, F. 174—175°. — 2. *4-Methoxychalkon*,  $C_6H_4(OCH_3)CH = CH-CO-C_6H_5$ . B. durch Kondensation von Acetophenon und Anisaldehyd in Ggw. von Na-Methylat in methylalkoholischer Lsg. Gelbe Nadelchen aus A. F. 77—78°. Nach der Reduktion mit Zn und Essigsäure erhält man beim Abkühlen der Lsg. reichlich Krystallisation. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von W. ein in A. und Ä. leichtlös. Harz, das sich jedoch nicht reinigen ließ. Die Krystalle, weiße Nadelchen aus Eg. F. 224—225°, gaben bei der Analyse Werte, die auf ein Polymerisationsprod. ( $C_{32}H_{30}O_4$ ) schließen lassen. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb, unl. in W., swl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in Phenol. — Bei der Reduktion mit H und Pt-Schwamm in äth. Lsg. wurde ein Öl erhalten, welches bald krystallinisch zu perlmutterglänzenden Blättchen erstarrte. Aus verd. A. weiße Nadelchen, die bei 55° sintern, F. 59—60°. *4-Methoxyhydrochalkon*,  $C_{16}H_{18}O_2$ , swl. in W. und PAe, ll. in Ä., A. und Bzl. Gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine gelbe Lsg. Färbt sich am Licht leuchtend gelb, entfärbt sich im Dunkeln nicht wieder. — *Semicarbazon des 4-Methoxyhydrochalkons*,  $C_{17}H_{19}O_2N_3$ . Aus sd. verd. A. weiße Nadelchen F. 118—120°. — 3. *Methylen-3·4-dioxychalkon*,  $C_6H_3-O-CH_2-O-CH=CH-CO-C_6H_5$ . B. durch Kondensation von Piperonal und Acetophenon in alkoh. Lsg. in Ggw. von wss. NaOH. Aus sd. A. gelbe Nadelchen F. 122°. Liefert bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure eine *polymere Verb.*  $C_{32}H_{26}O_6$ , weiße Nadelchen aus sd. Eg., welche bei 260° noch nicht schmelzen. Färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rotbraun. — Bei der Reduktion mit H und Pt-Schwamm entsteht *Methylen-3·4-dioxyhydrochalkon*,  $C_{16}H_{14}O_3$ . Weiße Nadelchen aus verd. A., die bei 35° sintern, F. 39—40°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  hellrot. Wird am Licht nicht gelb. — *Semicarbazon des Methylen-3·4-Dioxyhydrochalkons*,  $C_{17}H_{17}O_3N_3$ . Weiße Nadelchen aus verd. A., F. 153—154°. (Gazz. chim. ital. 41. II. 435—45. 5/12. [15/4.] 1911. Rom, Chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Charles Moureu und Amand Valeur, *Abbau des Sparteins. Bildung eines Kohlenwasserstoffes; das Spartein*. Das *Methylhemisparteien* (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 815; C. 1908. I. 139) liefert bei der Behandlung mit  $CH_3J$  ein wahrscheinlich aus mindestens 2 Isomeren bestehendes Jodmethylat,  $C_{15}H_{22}N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$ , welches unter der Einw. von feuchtem Silberoxyd in die entsprechende quartäre



Ammoniumbase übergeht. Letztere liefert im Vakuum bei einer 70° nicht übersteigenden Temp. *Dimethylhemisparteilen*,  $C_{15}H_{21}N(CH_3)_2$ , opt.-inaktive Fl., *Kp.*<sub>27.5</sub> 201—202°. Letzteres vereinigt sich mit  $CH_3J$  zu einem anscheinend einheitlichen, opt.-inaktiven Jodmethylat. Die entsprechende freie Ammoniumbase zerfällt im Vakuum bei 75° in Trimethylamin und *Sparteilen*,  $C_{15}H_{20}$ , farblose, geruchlose Fl., *Kp.*<sub>18</sub> 157—159°, opt.-inaktiv, Molekular-Refr. 69,39, ber. 68,77, absorbiert energisch Brom. — Das Spartein besitzt also eine s. Struktur; das Sparteilen entsteht aus ihm durch Austritt von 2 Mol.  $NH_3$ . — Bei der Oxydation mittels  $KMnO_4$  in neutraler Lsg. lieferte das Sparteilen u. a. Ameisensäure und eine in k. W. wl. Säure  $C_{10}H_{10}O_6$  vom F. 300—305° (MAQUENNEScher Block) unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 161—63. [22/1\*].) DÜSTERBEHN.

**Amé Pictet und Alphonse Gams, *Synthese des Berberins*.** Zusammenfassung früher veröffentlichter Arbeiten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2036. 2480; C. 1911. II. 968. 1539 etc.) (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 373—88.) BUSCH.

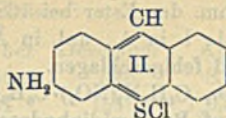
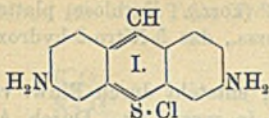
**V. Hasenfratz, *Über die Bromverbindungen der Alkaloide des Peganum harmala und ihrer basischen Derivate*.** (Vgl. O. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2488; C. 97. II. 1184.) Verfasser hat durch Einwirkung von Brom in Eg.-Lösung auf Harmalin, Harmin, Apoharmin und Methylapoharmin fünf neue, krystallinische Monobromderivate darstellen können. — *Bromharmalin*,  $C_{13}H_{13}ON_2Br$ , weiße Nadeln, F. 195°.  $C_{13}H_{13}ON_2Br \cdot HCl + 2H_2O$ , gelbe Krystalle. Bromhydrat, gelbe Krystalle.  $(C_{13}H_{13}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . — *Bromharmin* und *Isobromharmin*,  $C_{13}H_{11}O_2NBr$ , entstehen miteinander aus Harmin und Brom in Eg.-Lösung; durch Behandeln des Gemisches mit 50° heißem Wasser bleibt das Bromhydrat des Isobromharmins, hellgelbe Krystalle, ungelöst. Das aus letzterem in Freiheit gesetzte Isobromharmin bildet farblose Nadeln, F. 203°; die Salze dieser Base lassen sich aus sd. W. leicht umkrystallisieren. Das von dem 50° h. W. gelösten Bromhydrat des Bromharmins liefert bei der Zers. das Bromharmin in Form von farblosen, stark lichtbrechenden, orthorhombischen Prismen, F. 275°; die Salze bilden beim Umkrystallisieren aus heißem W. eine Gallerte. Die Pt-Salze beider Brombasen  $(C_{13}H_{11}O_2NBr \cdot HCl)_2PtCl_4$ , sind orangefote, krystallinische Ndd. — *Bromapoharmin*,  $C_8H_7N_2Br$ , farblose Nadeln aus A., F. 229°. — *Brommethylapoharmin*,  $C_8H_9N_2CH_3Br$ , farblose Nadeln, F. 196°.

Behandelt man das amorphe Tetrabromharmin von O. FISCHER mit sd., schwach alkoholhaltigem W., so löst es sich langsam auf, und beim Erkalten krystallisiert das Bromhydrat des Dibromharmins in schwach gelblichen Nadeln aus. Letzteres liefert bei der Zers. mittels alkoh.  $NH_3$  das *Dibromharmin*,  $C_{13}H_{10}O_2NBr_2$ , farblose Nadeln, F. 209°. Das Tetrabromharmin von O. FISCHER dürfte das Dibromhydrat des Dibromharmins gewesen sein. — Die oben erwähnten 6 Bromderivate sind einsäurige Basen, deren Lsgg. in den verd. SS. nicht fluorescieren. Die Bromderivate des Harmins, Harmalins und Apoharmins sind sekundäre Basen; sie bilden krystallinische Jodmethylate, die durch KOH zersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 215—17. [22/1\*].) DÜSTERBEHN.

**F. Kehrman und L. Löwy, *Über das einfachste Thiopyronin*.** Wenn man die von SANDMEYER (DRP. 65739) gefundene Bildungsweise des Thiopyronins (3,6-Tetramethyldiaminoxanthionium) aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan und Schwefelsesquioxid auf das Diaminodiphenylmethan überträgt, erhält man nur Spuren von Farbstoff. Verwendet man jedoch das Diacetylderivat des letzteren, so entsteht das Diacetylderivat des *einfachsten Thiopyronins* (I.) in zur Unters. hinreichender Menge. — Salze des 3,6-Diaminoxanthioniums (I.); Darst. aus Diacet-



aminodiphenylmethan in Eg. und Schwefelblumen in Oleum von 65<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. u. 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Oleum bei nicht über +10°; Chlorid; metallgrüne Nadeln oder ziemlich dicke



Prismen; ll. in W. und A. mit scharlachroter Farbe u. grünlichgelber Fluorescenz; die Lsg. in englischer Schwefelsäure

ist orange-gelb und fluoresciert ziemlich stark grünlichgelb; sie wird durch Wasser dunkelrot, dann gelblichrosa und stark grünlichgelb fluorescierend. — Carbonat, roter, flockiger Nd. — Carbinolbase, farblose, in Ä. l. Krystalle; Acetat derselben rot; tannierte Baumwolle wird in klaren, scharlachroten Tönen, reiner und gelbstichiger als von Phenosafranin angefärbt. — Jodid, scharlachrote Flocken. — Nitrat, Nadelchen. — Bichromat, in Wasser unl. dunkelrote Flocken. —  $(C_{13}H_{11}N_2ClS)_2 + PtCl_4$ ; rot, krystallinisch, in W. unl. — *Apothionin* (*3-Aminozanthonium*) (II.); aus dem Chlorid des Thiopyronins mit  $H_2SO_4$  (1:1) und 1 Mol.  $NaNO_2$  und A. — Nitrat; undeutlich krystallinischer, roter Nd. —  $(C_{13}H_{10}NClS)_2 + PtCl_4$ ; in W. wl. dunkelrotes Pulver. — Das Monamin scheint nicht oder nur sehr schwach zu fluorescieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 290—92. 10/2. [12/1.] Organ. Lab. Univ. Lausanne.)

BLOCH.

**William J. Hale und Harvey C. Brill, Über die Synthese von Pyrimidinen mittels Nitromalonaldehyd.** HILL (Amer. Chem. Journ. 33. 1; C. 1905. I. 508) hat die Einw. von Aceton und seiner mono- und disubstituierten Prodd. auf Nitromalonaldehyd untersucht. Vff. haben die Einw. von Harnstoff auf Nitromalonaldehyd studiert und gefunden, daß sich ein Kondensationsprod., das *Monoureid* des Nitromalonaldehyds (I.), bildet, welches unter Wasseraustritt in das *5-Nitro-2-hydroxypyrimidin* (II.) übergeht. — *Benzamidin* gibt mit Nitromalonaldehyd *5-Nitro-2-phenylpyrimidin* (III.), *Guanidin* gibt *5-Nitro-2-aminopyrimidin* (IV.), aus welchem beim Erwärmen mit  $CS_2$  *5,5'-Dinitro-2,2'-dipyrimidylthiocarbamid* (V.) entsteht. Die Ggw. des sekundären Stickstoffatoms in den substituierten Harnstoffen gibt die Möglichkeit einer Ringbildung unter Eliminierung der freien Aldehydgruppe und der Iminogruppe der Amidine.

**Experimenteller Teil.** *Monoureid des Nitromalonaldehyds*,  $C_3H_3NO_3$ :(N·CO·NH<sub>2</sub>) (I.). Aus w. Lsgg. von Harnstoff und Nitromalonaldehydnatrium bei Ggw. von Piperidin. Nach 24—36 Stdn. wird das Kondensationsprod. durch Ansäuern ausgefällt. F. (aus A.) 154° (korr.). Ll. in A., Essigester oder Essigsäure; in W. und Aceton wl.; in Chlf., Ä., Bzl.,  $CS_2$  und  $CCl_4$  unl. Das Prod. zers. sich leicht unter Wasserabspaltung. Das Ureid bildet leicht ein Na-Salz, welches sehr wenig stabil ist. Durch Einw. von Anilin auf das Monoureid entsteht zunächst das *Nitromalonaldehydmonanil*, F. 144°, bei weiterem Einwirken von Anilin entsteht das *Nitromalonaldehydureidanil*,  $C_3H_3NO_2$ :(N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):(N·CO·NH<sub>2</sub>). Glänzende, rote Nadeln vom F. 211° (korr. aus A.). Ll. in Chlf., Aceton, Bzl., zl. in A.,  $CCl_4$ , W. und Essigester, unl. in Ä. und Lg. Das Monoureid bildet mit Hydroxylamin ein *Oxim*. Gelbe, blätterartige Krystalle, F. (aus A.) 174—175° (korr.). Wl. in A., Aceton, Essigester und Essigsäure, unl. in Chlf., Ä., Bzl. und Lg. Die Herst. eines Phenylhydrazons ist nicht gelungen; es resultiert unter Abspaltung des Harnstoffrestes und Eintreten des Phenylhydrazinkerns das *1-Phenyl-4-nitropyrazol*.

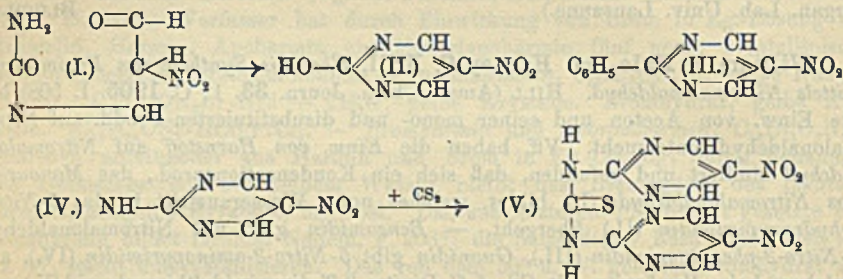
*5-Nitro-2-oxypyrimidin*,  $C_4H_5O_2N_3$  (II.). Entsteht aus dem Monoureid des Nitromalonaldehyds bei längerem Stehen. Kleine, gelbe Krystalle (aus Eg.) vom F. 203,5° (korr.). Unl. in W.,  $CS_2$ , Ä., Chlf.,  $CCl_4$ , Lg., Bzl., swl. in Aceton, Essigester und A., l. in Eg. und Essigsäureanhydrid. K-, Na-, Ba- und Ag-Salz des Pyrimidins sind hergestellt:  $C_4H_2N_3O_3Na \cdot 3H_2O$ ;  $C_4H_2N_3O_3K \cdot H_2O$ ;  $C_8H_4N_6O_6Ba$ .



$4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ . Durch Einw. von Jodmethyl auf die Na-Verb. des Pyrimidins entsteht der Methylester, das *5-Nitro-2-methoxyypyrimidin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{NO}_2)\cdot(\text{OCH}_3)$ . Umkrystallisiert aus Bzl. schm. der Ester bei  $168-169^\circ$  (korr.). Farblose, plattenförmige Krystalle, ll. in Bzl., l. in A., unl. in Ä. Verss., das 5-Nitro-2-hydroxyypyrimidin zu reduzieren, sind fehlgeschlagen.

*5-Nitro-2-phenylpyrimidin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (III.), entsteht durch Einw. von Natriumnitromalonaldehyd auf Benzamidinhydrochlorid in wss. Lsg. Durch Ansäuern wird eine quantitative Ausbeute erreicht. Weiße Platten vom F.  $219^\circ$  (korr.) (aus einem Gemisch von A. und Ä.), unl. in W., wl. in A., Ä., Bzl.

*5-Nitro-2-aminopyrimidin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{NO}_2)\cdot(\text{NH}_2)$  (IV.), bildet sich bei der Einw. von Guanidincarbonat auf Natriumnitromalonaldehyd in wss. Lsg. Bei Ggw. von Piperidin ist die Ausbeute quantitativ. Zl. in Alkali, Aceton, A., Essigester, wl. in W., unl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl. und  $\text{CCl}_4$ . Aus A. umkrystallisiert erhält man kleine, farblose Nadeln vom F.  $236^\circ$  (korr.). Durch Behandeln mit  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  erhält man das 5-Nitro-2-hydroxyypyrimidin, welches durch den Methylester identifiziert ist. Durch Acetylieren erhält man das *5-Nitro-2-acetylaminopyrimidin*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{NO}_2)\cdot(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)$ , F.  $172,5^\circ$  (korr., aus A.). Ll. in Eg., Bzl., A., Chlf., wl. in W.,  $\text{CCl}_4$ , Essigester und Aceton, unl. in Ä. und Lg. Das Hydro-



chlorid des Aminopyrimidins konnte nicht hergestellt werden. Durch Suspension des Aminopyrimidins in  $\text{CS}_2$  und längeres Erwärmen des alkal. gemachten Gemisches ( $60^\circ$ ) erhält man das *5,5'-Dinitro-2,2'-dipyrimidylthiocarbamid* (V.),  $\text{CS}\cdot[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\cdot\text{NO}_2)]_2$ . L. in A.,  $\text{CS}_2$  und Essigester, wl. in W., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., unl. in Lg. und  $\text{CCl}_4$ . Aus A. F.  $230-231^\circ$  (korr.). Verss., das Aminopyrimidin zu erhalten, sind fehlgeschlagen.

*Monophenylureid des Nitromalonaldehyds*,  $\text{CHO}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Analog dem Ureid aus Nitromalonaldehyd und Phenylharnstoff dargestellt. F.  $176$  bis  $177^\circ$  (korr., aus A.). L. in A. und Ä., unl. in W. Auf gleichem Wege ist aus Benzylharnstoff und Nitromalonaldehyd das *Monobenzylureid des Nitromalonaldehyds*,  $\text{CHO}\cdot\text{CH}\cdot(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten worden. Aus A. F.  $150-151^\circ$  (korr.). L. in A., Chlf., Aceton und Essigester, unl. in Bzl.,  $\text{CCl}_4$  und Lg. Aus Monomethylharnstoff und Nitromalonaldehyd wird das *Monomethylureid des Nitromalonaldehyds*,  $\text{CHO}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ , erhalten. Gelbe Krystalle. L. in A., Aceton, wl. in Chlf., Essigester und Lg., unl. in Ä., Bzl. und  $\text{CCl}_4$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 82-94. Januar 1912. [7/11. 1911.] Ann Arbor, Michigan. Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.)

STEINHORST.

## Physiologische Chemie.

E. Ramann und B. Gossner, *Aschenanalysen der Esche (Fraxinus excelsior L.)*. Im Hinblick auf eine rationelle Bodendüngung in der forstlichen Praxis ist es er-



wünscht, bei einigen Baumarten die zeitliche Verteilung der Nährstoffaufnahme kennen zu lernen. Vff. untersuchten daher dreijährige Eschen. Die Eschen enthielten für 1000 Teile Trockensubstanz:

	Oktober	Dezember	April	Juni*)	Juni**)
K <sub>2</sub> O . . . . .	7,49	7,48	8,96	6,06	2,55
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,31	0,57	0,58	0,79	0,16
CaO . . . . .	9,24	7,66	8,09	6,88	6,67
MgO . . . . .	2,25	1,97	2,02	1,66	1,42
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	0,27	0,13	0,06	0,08	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,13	1,98	0,57	0,67	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	2,64	3,15	1,50	2,19	0,95
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,14	0,79	0,51	0,64	0,40
Cl . . . . .	0,20	0,19	0,21	0,18	0,19
SiO <sub>2</sub> . . . . .	6,47	2,76	1,79	2,54	0,74
N . . . . .	9,18	8,73	8,74	4,00	3,40.

\*) Im Stamm und Wurzeln. — \*\*) In den Blättern.

Der niedrige Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im April scheint nur zufälliger Natur zu sein. (Landw. Vers.-Stat. 76. 117—24. 16/12. 1911.)

KEMPE.

**B. Tollens, Über den aus Spargelsaft erhaltenen Mannit.** Aus frisch gepreßtem Spargelsaft wird kein Mannit erhalten, wohl aber aus Spargelsaft, der einige Zeit gestanden hat. Offenbar entsteht der Mannit auf die als Mannitgärung bekannte Weise durch die Wrkg. von Organismen oder Enzymen, welche durch Erhitzen getötet werden. — Daß aus Spargeln Mannit gewonnen werden kann, scheinen schon VAUQUELIN und ROBIQUET, die Entdecker des Asparagins, im Jahre 1806 beobachtet zu haben. (Journ. f. Landw. 59. 429—30. 7/12. 1911. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.)

KEMPE.

**K. Novotný, Ein Beitrag zu Betrachtungen über die Beziehungen zwischen dem prozentuellen Zuckergehalte und dem Gewichte der Rüben.** Die Erfahrungen des Vfs., die durch Beibringung von Analysenmaterial belegt werden, bestätigen die Anschauung von ANDRLÍK, BARTOŠ und URBAN (vgl. S. 667), wonach die ältere Ansicht, daß der prozentische Zuckergehalt der Rübe mit steigendem Gewichte derselben abnehmen soll, zurzeit nicht mehr als absol. gültig anzusehen ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 269—72. Februar. Prag.)

RÜHLE.

**L. G. Langguth Steuerwald, Über den inkrustierenden Farbstoff des Zuckerrohrs.** Beim Pressen in den Mühlen geht in den Saft eine besonders in alkal. Lsg. intensiv gelb gefärbte Substanz über, die von PRINSEN-GEERLIGS (1897) als „inkrustierender Farbstoff“ bezeichnet worden ist. Die Isolierung dieses Farbstoffs geschieht zweckmäßig wie folgt: Man übergießt den fein geschnittenen und gut ausgewaschenen Ampas mit 3%ig. NaOH, überläßt das Ganze 2 Tage lang sich selbst, filtriert, versetzt das Filtrat mit FEHLINGscher Lsg., wodurch die anwesenden gummiartigen Stoffe als gelatinöse Cu-Verbb. ausgefällt werden, filtriert wiederum u. säuert mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, wodurch der Farbstoff als gelber, flockiger Nd. ausgefällt wird. Man filtriert denselben ab, wäscht mit W. aus, trocknet im Exsiccator und reinigt das Prod. durch Lösen in wenig A. und Wiederausfällen mit W. Der Farbstoff bildet ein strohgelbes, körniges Pulver, ist swl. in W., unl. in Ä., Bzl., ll. in A., Eg.; zeigt in alkohol. Lsg. saure Rk., löst sich auch in verd. Sodalsg. und besitzt demnach den Charakter einer S. Die Elementaranalyse ergab



die Zus.  $(C_6H_7O_2)_x$ . Mit Phloroglucin u. HCl gibt die Substanz eine intensiv rote, mit Anilinsulfat und  $H_2SO_4$  eine orangegelbe Färbung; bei der trockenen Dest. liefert sie Pyrogallol, beim Schm. mit Kali Protocatechusäure und Brenzcatechin, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Vanillinsäure u. Vanillin. Der Farbstoff zeigt in seinen Eigenschaften vielfache Übereinstimmung mit den Phlobaphenen, ist als ein Bestandteil des inkrustierenden Holzstoffs, insbesondere des Lignins, anzusehen und soll *Saccharetin* genannt werden. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1911. 365—79. Sep. v. Vf.) HENLE.

F. Marino-Zuco und V. Pasquero, *Über das Clavicepsin. Ein neues Glucosid des Mutterkorns.* Die Zus. dieser Droge schwankt bekanntlich sehr von Jahr zu Jahr u. auch nach den verschiedenen Gegenden. Durch mehrtägige Extraktion von feinerriebem Mutterkorn im SOXHLETSCHEN App. mit 95%ig. A. erhielten Vf. in Mengen von 1,5—2% durchschnittlich ein *Clavicepsin* genanntes Glucosid  $C_{18}H_{34}O_{16} \cdot 2H_2O$ , bei 105° völlig wasserfrei, einige mm lange, anscheinend trimetrische (CASSINIS), farblose Krystalle (aus konz. wss. Lsgg.), F. 91° u. wasserfrei, 198° ohne Zers.;  $[\alpha]_D^{20} = +142,27^\circ$ , ll. in W., swl. in absol. A., löslicher in wss. A., unl. in Ä., Bzn. und Chlf., leicht hydrolysierbar. Clavicepsin spaltet sich mit SS. genau nach der Gleichung:  $C_{18}H_{34}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6$  in 2 Mol. *Glucose* und 1 Mol. *Mannit*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 368—75. 8/11. [November 1910.] Genua. Chem.-pharmazeut. Inst.) ROTR-Ööthen.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Forts. von Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 346; C. 1911. II. 770.) *Begonia exoleta* Velloz: Die Wurzelrinde enthielt 0,546% amorphen Bitterstoff, 0,2% Tannoid, 0,22% fettes Öl, 0,573% Harzsäure, 0,43% grünen Farbstoff. Die eßbaren Knollen der jungen Liane enthielten 80,580% W., 0,540% Eiweißstoffe, 9,370% Stärke, 2,340% Glucose, 0,302% Fett und Harz, 0,080% Tannoid, 4,120% Extraktivstoffe, 2,667% Asche. Die holzigen Knollen der Riesenliane enthielten 61,400% W., 0,258% Eiweißstoffe, 2,120% Stärke, 1,420% Glucose, 0,316% Fett und Harz, 0,126% Tannoid, 28,110% Extraktivstoffe, 6,250% Asche. — *Tabebnia cassinoides* Pyr. D.C.: Die frische Rinde enthielt 56,6% W., 3,04% Asche, 0,087% Cumarin, 0,426% amorphen Bitterstoff, 0,065% fettes Öl, 0,394%  $\alpha$ -, 1,982%  $\beta$ -Harzsäure, 0,53% Tannoid. — *Stenolobium stans* D. Don. var.  $\beta$ -pinnata Seem.: Die Samenkerne enthielten 6,667% W., 10% Asche, 21,3% fettes Öl, D.<sup>27</sup> 0,9315 (vgl. NIEDERSTADT, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 12. 143), 0,3% Harz, 3,105% Harzsäure, 1,3% amorphen Bitterstoff, 0,536% roten Farbstoff, 2,018% Tannoid. Die frischen Blätter enthielten 38,76% W., 7,5% Asche, 1,43% Fett von Talgkonsistenz, D.<sup>30</sup> 0,8606, 1,21% fettes Öl, D.<sup>30</sup> 0,8879, 1,4% Harz, 2,438% Harzsäure, 1,242% Tannoid. Die Rinde enthielt 16,8% W., 9,0% Asche, 0,36% Fett, 0,592% Harz, 1,44% Harzsäure, 1,84% Tannoid, 0,103% Bitterstoff, 0,008% Cumarin. Die Wurzelrinde enthielt 57,5% W., 8,75% Asche, 0,05% einer krystallinischen, geruchlosen Verb., 0,205% Fett, 0,195% Harz, 2,15% Harzsäure, 0,2% Tannoid.

*Tecoma chrysotricha* Mart.: Das Holz enthielt 9,45% Asche, 2,18% Chrysohansäure (?). Die Blätter enthielten 60,5% W., 2,5% Asche, 0,05% amorphen Bitterstoff, 0,6% festes Fett, 1,05%  $\alpha$ -, 0,525%  $\beta$ -Harzsäure. Die frische Rinde enthielt 56,2% W., 10,52% Asche, 0,0625% orangegelben Farbstoff, 0,362% Fett, 0,438%  $\alpha$ -, 0,375%  $\beta$ -Harzsäure, 0,1% Tannoid. Die Wurzelrinde enthielt 25,918% W., 8,163% Asche, 1,11% Bitterstoff, 0,265% Harz, 0,995% Harzsäure. — *Zeyhera montana* Mart.: Die lufttrocknen Blüten enthielten 20,12% W., 9,0% Asche, 0,176% amorphen Bitterstoff, 1,11% Fett, 0,945% Harz, 3,334% Harzsäure. Die leeren Samenkapseln enthielten 50% W., 4,0% Asche, 0,778% Wachs, 0,222%



Harz, 1,444% Harzsäure. Die Samenkerne enthielten 86,428% W., 2,148% Asche, 0,263% amorphen Bitterstoff, 0,4% Fett, 0,075% Harz, 0,54% Harzsäure. Die Blätter enthielten im lufttrockenen Zustande 6,667% W., 5,666% Asche, 0,15% amorphen Bitterstoff, 0,776% Wachs, 0,074% Fett, 0,552% Harz, 6,926% Harzsäure, 0,426% Tannoid. Das Rhizom enthielt 46,666% W., 10,0% Asche, 0,9% amorphen Bitterstoff, 0,6% fettes Öl, 0,186% Harz, 2,674% Harzsäure, 0,613% Tannoid, 0,687% roten Farbstoff; Stärke war vorhanden. — *Cydistax antisiphilitica* Mart.: Die frischen Blätter enthielten 69,1% W., 4,05% Asche, 0,287% amorphen Bitterstoff, 0,654% Fett, 0,208% Harz, 1,143%  $\alpha$ -, 2,668%  $\beta$ -Harzsäure, 0,52% Tannoid. — *Sparattosperma vernicosum* Bur. et K. Sch.: Die frischen Blätter enthielten 2,884%, die Rinde 0,392% Sparattospermin. — *Jacaranda macrantha* Cham.: Die Blätter enthielten 0,162% eines kristallinen Glucosids (Carobin), 0,0516% kristallinische Carobasäure, 1,442% Carobabalsam, 2,666% Harzsäure (Carobin), 3,333% Harz, 0,288% amorphen Bitterstoff, 0,439% Tannoid. Die Rinde enthielt 0,3% Carobin, 0,5% Harz, 0,2% Harzsäure, 0,283% amorphen Bitterstoff, 0,48% Tannoid, aber keine Carobasäure, kein Carobin und keinen Balsam.

*Jacaranda racemosa* Cham.: Die lufttrocknen Blätter enthielten 2,1% W., 8% Asche, 1,38% Harz, 2,128%  $\alpha$ -, 4,276%  $\beta$ -Harzsäure, 0,448% amorphen Bitterstoff, 1,483% Tannoid. Die Wurzelrinde enthielt 13% W., 8,9% Asche, 0,253% Fett, 0,267% Harz, 12,833% Harzsäure, 0,0685% Carobin, 0,276% amorphen Bitterstoff, 0,026% Gallussäure, 0,533% Tannoid. — *Crescentia Cryete* L.: Die Pulpa enthielt nach G. PECKOLT 92,0% W., 0,055% Eiweiß, 0,775% gelbes Harz, 0,962% braune Harzsäure, 0,126% amorphen Bitterstoff, 1,808% Glucose, 0,326% Gerbsäure, 3,248% Extraktivstoffe, 0,5% Asche. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 24—55. [27/5. 1911.] Rio.) DÜSTERBEHN.

P. Q. Keegan, *Notizen über Pflanzenchemie*. (Vgl. Chem. News 104. 109; C. 1911. II. 1244.) Nach ZOPF sind die *Flechtsäuren* das Prod. einer symbiotischen Assoziation einer Alge u. eines Fungus. Ihre B. erfolgt so, daß der Fungus dadurch, daß die Alge ihm Albumenoide entzieht, zu einer starken Deassimilation gezwungen wird, wobei die aromatischen Reste unbenutzbar zurückbleiben. — *Gallotannin*, wie auch andere Tanninderivate des Pyrogallols kommen im allgemeinen nicht in normalen Pflanzenteilen vor; es konnte bisher nur in Onagraceen und Lythraceen nachgewiesen werden. — Bezüglich der B. des *Calciumoxalats* ist der Meinung von MAZÉ und PERRIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 189. 470; C. 1904. II. 997) zuzustimmen, wonach Pflanzensäuren keine direkten Oxydationsprodd. von Kohlenhydraten, sondern Deassimilationsprodd. sind. — In den Blättern der *Gentianacee* *Menyanthes trifoliata* wurde *Kaffetannin* gefunden, das wegen der großen Zahl der Hydroxylgruppen, wie auch wegen der Fähigkeit, mit Basen blaue Oxydationsprodd. zu geben, wahrscheinlich als das Chromogen des Gentianblau anzusehen ist. (Chem. News 105. 25—26. 19/1. Patterdale, Westmorland.) FRANZ.

M. v. Schmidt, *Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz*. Die Einwände ZEISELS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 317; C. 1911. II. 1352) werden zurückgewiesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 830—32. 4/12. 1911. Wien. Lab. f. analyt. Chemie d. Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

Benjamin T. Brooks, *Die Rolle der Oxydasen bei der Bildung gewisser Bestandteile der ätherischen Öle*. [Teil I] (vgl. S. 246.) Bei der Unters. des ätherischen Öles von *Michelia champara* L. fand Vf. eine kräftig wirkende Oxydase in den Blüten. Nach BATTELI und STERN (Biochem. Z. 28. 145; C. 1910. II. 1621), sowie



JAQUET (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 29. 386) werden Alkohole mittels einer aus tierischen Geweben isolierten Oxydase oxydiert. LECOMTE (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 745; C. 1910. II. 1352) hat in den Vanilleschoten eine Oxydase nachgewiesen, die Vanillin wohl aus dem Coniferyalkohol oxydiert. SCHIMMEL & Co. haben das Carvon, ROURE-BERTRAND die verschiedenen Pfefferminzöle näher untersucht. Menthon wird hauptsächlich beim Blühen der Pflanzen auf Kosten des Mentholgehaltes gebildet. Pflanzen, die von ihren Blüten befreit sind, zeigten nur ganz geringen Menthongehalt (ca. 3%, anstatt 10—15%). Carvon ist erst in der Hauptmenge in reifem Kümmel enthalten, Pflanzen, denen die Blüten weggenommen sind, enthalten weder Carvon, noch Limonen, Pflanzen beim Beginn der Blüte enthalten Limonen neben wenig Carvon. Vf. hat eine Reihe von Pflanzen auf ihren Gehalt an Oxydase untersucht: Die frischen Pflanzen werden mit Quarzsand und wenig W. zu einer Paste angerieben, und der filtrierte Saft wird auf die übliche Weise untersucht.

I. Carvum Carvi-L. Grüne Samen enthalten eine Oxydase. II. Pfefferminze. a) *Mentha piperita*. Die Oxydase findet sich hauptsächlich während der Blütezeit (vgl. auch CHARABOT, C. r. d. l'Acad. sciences 130. 518; C. 1901. II. 726). Vor der Blütezeit hat die Pflanze nur ganz geringen Gehalt an Oxydase. Das Extrakt der Blütenstiele gibt eine deutliche Rk. auf Oxydase. Das wässrige Extrakt von 100g Pfefferminzblüten wird in zwei Portionen mit je 2g Menthol bei Gegenwart von O geschüttelt. Der Verbrauch an O beträgt in den ersten 10 Min. 8,3 ccm, in den nächsten 5,2 ccm und nimmt dann schnell ab. Nach 3 Stunden wird der Vers. unterbrochen, in der Lsg. kann keine Oxydase mehr nachgewiesen werden. Menthon konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Erhitzen auf 100° verliert die Oxydase ihre Wrkg. *Mentha sylvestris* bildet nach SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht 1910. I. 126; C. 1910. I. 1718) Pulegon, *Mentha crispata* dagegen Carvon, während die amerikanischen Pfefferminzöle Acet- und Isovaleraldehyd, sowie die entsprechenden SS. enthalten. Neben der Oxydase enthalten die Pfefferminzöle eine *Katalase*. 5 ccm eines 60 ccm betragenden Extraktes von 25g Pfefferminzblüten setzen in 6 Minuten aus 10 ccm einer 3%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. 42 ccm O in Freiheit. In grünen Pflanzen sind Spuren von Peroxyd nachgewiesen, und ist die B. von Ketonen und Aldehyden mittels O, aus Peroxyd, durch Katalyse denkbar. DAKIN (Amer. Chem. Journ. 44. 41; C. 1910. I. 634) hat Synthesen von Ketonen aus gesättigten Fettsäuren mittels Peroxyd ausgeführt. Die Oxydase wirkt dem Anschein nach hauptsächlich katalytisch; das Sonnenlicht allein vermag, wie NEUBERG (Biochem. Ztschr. 17. 270; C. 1909. I. 1845) gezeigt hat, bereits aus Alkoholen die zugehörigen Aldehyde zu bilden. Die Autoxydation allein erklärt die gesamten Tatsachen nicht, es spielen wohl noch unaufgeklärte biochemische Prozesse mit.

III. Enzyme der Baldrianwurzel. Vf. hat die Unters. von CARLES (Pharmaceutical Journ. [4] 12. 148) fortgesetzt und bestätigt. Der ranzige Geruch des wässrigen Wurzelextraktes rührt von freier iso-Valeriansäure her, die durch ein fettspaltendes Enzym, die Lipase, in Freiheit gesetzt ist. Beim Stehenlassen des frischen Extraktes mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird *Äthylisovalerianat* abgespalten. Die Oxydase der Baldrianwurzel dürfte aus dem iso-Valeraldehyd die zugehörige S. bilden, die dann mit Borneol das *Bornylisovalerianat* bildet. Nach ROURE-BERTRAND Fils (Wiss. u. industr. Ber. [1] 4. 18) bilden sich Ester in wachsenden Pflanzen aus Terpenalkoholen mit größerer Geschwindigkeit, als beim Stehen des Gemisches von reinem A. u. reiner S. Die schnelle Esterbildung beruht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf einer Dehydratation, die durch die Chlorophyllkörner hervorgerufen wird. Durch die Anwesenheit eines Enzyms, welches einen Gleichgewichtszustand herbeiführt, wird das Ende der Esterbildung schnell erreicht.

IV. Öle, die Thujon enthalten. *Tanacetum vulgare* L. Wurmkraut bildet ein hauptsächlich aus Thujon und wahrscheinlich Thujylalkohol bestehendes Öl



Eine Oxydase ist nachgewiesen. *Thuja* und *Fenchon* enthält *Thuja occidentalis*, in der ebenfalls die Gegenwart einer Oxydase nachgewiesen ist.

V. Öle, die Pulegon enthalten. Eine Oxydase ist vom Vf. in *Satureja montana* L., *Calamintha officinalis* Muh. und *Calamintha nepeta* nachgewiesen.

Negative Resultate wurden bei der deutschen *Rose* erhalten, das Öl dieser Pflanze enthält Citral und Spuren von Nonylaldehyd, neben ca. 75% Phenyläthylalkohol; der Nachweis des zugehörigen Aldehyds und der S. ist bisher nicht gelungen. *Andropogon schoenanthus* enthält ebenfalls keine Oxydase.

Auf die Anwesenheit der Oxydasen ist die schnelle Verschlechterung des Geruches gewisser Blüten nach dem Pflücken zurückzuführen; besonders auffallend ist dies bei den Champaca- und Gardeniablüten. Die Enfleurage dürfte für Oxydasen enthaltende Pflanzen nicht das geeignetste Mittel zur Extraktion sein. [Wird fortgesetzt.] (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 67—74. Januar 1912. [20/10. 1911]. Göttingen.)

STEINHORST.

Kenji Kojo, *Notiz über den Stickstoff- und Schwefelgehalt des menschlichen Blutes*. Der N wurde in verd. Blut nach KJELDAHL u. der S durch Eindampfen, Schmelzen mit Salpetermischung, Abdampfen mit HCl und Fällen des in W. aufgenommenen Rückstandes mit BaCl<sub>2</sub> bestimmt. Einige Bestst. wurden nach der Methode von HAEHNEL-GLASER-V. ASBOTH in der Modifikation von NEUMANN-MEINERZ ausgeführt. Im Mittel ergaben die Bestst. den N-Gehalt des Blutes (bezogen auf das Vol.) zu 3,806%, den S-Gehalt zu 0,2027%; berechnet man in der üblichen Weise den Eiweißgehalt durch Multiplikation des N mit 6,25, so erhält man 23,75% Eiweiß u. einen S-Gehalt des Eiweißes von 0,85%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 170—72. 10/1. 1912. [1/11. 1911.] Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

E. Frank und A. Bretschneider, *Beiträge zur Physiologie des Blutzuckers*. IV. Mitteilung. *Über die Kohlenhydrate der roten Blutkörperchen*. (III. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 157; C. 1911. I. 1306.) I. Der Traubenzuckergehalt der roten Blutkörperchen. Bestimmt man in Menschen- oder Kaninchenblut die Reduktionskraft vom Gesamtblut und vom Plasma mittels der BERTRANDschen Methode, so ergibt sich bei Zugrundelegung der durchschnittlichen Volumrelation von Plasma zu Körperchen, daß letzteren ein bald geringeres, bald größeres Reduktionsvermögen zukommt, das nur durch Traubenzucker (vgl. I. c.) verursacht sein kann. Die Angabe von LYTGENS u. SANDGREN (Biochem. Ztschr. 31. 153; C. 1911. I. 1220), daß gewaschene Blutkörperchen keinen Traubenzucker enthalten, konnten Vf. bestätigen. Durch das Auswaschen wird der Traubenzucker entfernt. Vf. betonen, daß die roten Blutkörperchen der bis jetzt untersuchten Säugetiere (Mensch, Hund, Katze, Kaninchen) im allgemeinen Traubenzucker enthalten. — II. Das nicht vergärbare Kohlenhydrat der roten Blutkörperchen. Diese Verss. sollten die Natur der nach BANG reduzierenden, der BERTRANDschen Methode aber nicht zugänglichen Substanz des Blutes klarstellen. Es ergab sich, daß sich freigelöst im Blute — sowohl in Körperchen wie im Plasma — wechselnde, zuweilen sehr erhebliche Mengen eines komplexen Kohlenhydrates finden, das durch Kochen mit verd. S. einen mit Hefe vergärbaren Zucker abspaltet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 226—33. 10/1. 1912. [14/11. 1911.] Wiesbaden. Innere Abteil. des städt. Krankenhauses.)

KEMPE.

H. R. Dean, *Über Agglutination*. Rote Blutkörperchen vom Schaf werden bekanntlich durch ein homologes Antiserum agglutiniert. Fügt man zu einem Gemisch von Schaferythrocyten mit einem Antiserum, welches so verd. ist, daß



keine sichtbare Agglutination erfolgt, eine Globulinlg. aus normalem Meerschweinchenserum, so werden die Erythrocyten deutlich agglutiniert. Durch Kontrollvers. ließ sich zeigen, daß für sich allein weder die Globulinlg., noch die Lsg. des Antiserums in der angewandten Verdünnung in stande ist, die roten Blutkörperchen zu agglutinieren. Die in der Globulinlg. enthaltene Substanz, welche die Agglutination befördert, erwies sich als verhältnismäßig wärmebeständig; ihre Ggw. ließ sich auch in erhitztem Gesamtserum vom Meerschweinchen nachweisen. — Erythrocyten, welche sensibilisiert und durch Auswaschen von freiem Antikörper befreit worden sind, lassen sich durch die Globulinlg. agglutinieren. Werden die Blutkörperchen nach erfolgter Agglutination durch Zentrifugieren entfernt, so zeigt die überschwimmende Fl. keine agglutinative Fähigkeit mehr. — Das agglutinierende Vermögen eines außerordentlich stark verd. Antityphusserums wird durch Zusatz der Globulinlg. gesteigert. Mischt man eine Emulsion von *Bacillus typhosus* mit einem Antiserum, das so verd. ist, daß es allein die Bacillen nicht zu agglutinieren vermag, so läßt sich durch Zusatz von Globulinlg. deutliche Agglutination erzielen.

Die B. eines spezifischen Nd. bei Wechselwrkg. zwischen Serum und seinem homologen Antiserum erfolgt bekanntlich nur dann, wenn in der Mischung verhältnismäßig große Mengen des Antiserums vorhanden sind. Wird zu einem Gemisch von Serum mit einem Antiserum, das so verd. ist, daß es keinen Nd. mehr zu erzeugen vermag, die Globulinlg. hinzugefügt, so entsteht eine deutliche Trübung. — Ein agglutinierendes Serum (Antiserum) enthält wahrscheinlich zwei Elemente, die beide zur Erzeugung der Agglutination erforderlich sind. Das eine ist der spezifische Antikörper; das andere ist eine nicht-spezifische Substanz, möglicherweise Serumglobulin. Die Wechselwrkg. zwischen Antigen und Antikörper verursacht eine Aggregation der Moleküle der nicht-spezifischen Substanz, u. diese Aggregation kann schließlich zur Entstehung einer deutlichen Trübung führen. Dieser Prozeß der Aggregation der Partikel der nicht-spezifischen Substanz ist ein wesentlicher Teil des Prozesses der Agglutination. Es ist möglich, Antiserum in einer solchen Verdünnung herzustellen, daß es noch genügende Mengen der spezifischen Antisubstanz, aber nicht mehr genügende Mengen der nicht-spezifischen Substanz enthält. Das Defizit an nicht-spezifischer Substanz läßt sich ausgleichen durch Zusatz einer Globulinlg. aus normalem Serum. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 416—34. 28/12. [7/12.\*] 1911. London. LISTER Institute.) HENLE.

Percy Waentig und Otto Steche, *Über fermentative Hydroperoxydzersehung*. II. Mitteilung. Vff. haben die Unterss. der I. Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 226; C. 1911. II. 659) auf eine Anzahl von verschiedenen *Katalasen* ausgedehnt. Es wurden aktive Extrakte sowohl tierischer als auch pflanzlicher Herkunft untersucht. Das Verhalten dieser wasserstoffperoxydzersehenden Extrakte ist übereinstimmender u. besonders dem Verhalten der Hämase weit ähnlicher, als nach den bisherigen Literaturangaben zu erwarten war. Es läßt sich sagen, daß der aktive Stoff, der die  $H_2O_2$ -Zers. bedingt, abgesehen von unwesentlichen Abweichungen, trotz verschiedenster Herkunft gleichartig ist. Diese Übereinstimmung betrifft besonders den Einfluß, der auf den Verlauf der  $H_2O_2$ -Zers. durch kleine Änderungen im Wasserstoffhydroxyliongleichgewicht des Reaktionsgemisches hervorgebracht wird, u. zwar gilt das für eine Rk.-Temp. von  $0^\circ$  wie von  $30^\circ$ . Die Empfindlichkeit der Rk. vermindert sich, wenn in den aktiven Extrakten relativ viel Verunreinigungen enthalten sind (bei direkten Organextrakten) wahrscheinlich infolge des Basen- und Säureverbindungsvermögens vorhandener Eiweißkörper oder einer vorläufig nicht näher zu erklärenden Schutzwirkung der Verunreinigung. Die abweichenden Befunde EULERS bei Fettkatalase u. diejenige ISSAJEWS bei Hefekatalase



lassen sich vielleicht in dieser Weise erklären. Eine weitgehende Unempfindlichkeit konnten Vf. nur an Katalaselösungen aus keimender Gerste feststellen.

Der Einfluß der Temp. auf die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht ebenfalls völlig den bei den Blutkatalaselösungen gemachten Erfahrungen. Der Reaktionsverlauf ist im allgemeinen nicht genau derjenige einer Rk. erster Ordnung. Auch bei sehr verd.  $H_2O_2$ -Konzentration bei  $0^\circ$  läßt sich eine Abnahme der K-Werte feststellen. Als ein Mittel, den Reaktionsverlauf demjenigen einer Rk. erster Ordnung weitgehend zu nähern, ist für alle untersuchten Extraktlösungen die Dialyse anzusehen; längeres Dialysieren hat jedoch stets auch eine erhebliche Abnahme der Extraktaktivität zur Folge. — Eine *Schwächung der katalytischen Wrkg. durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen* konnte bei allen untersuchten Fermentlösungen nachgewiesen werden. Die Wrkg. der ultravioletten Strahlen ist in alkal. Lsg. stärker als in neutraler oder saurer u. mit einer Trübung der Fermentlösung verbunden. Doch ist häufig Schwächung schon zu beobachten, ehe eine Trübung konstaterbar ist.

Die Verschiedenheiten im Verhalten der Organextrakte traten gegenüber den genannten Ähnlichkeiten sehr zurück. Untersucht wurden Extrakte aus Leber, aus Rinder- und Schweinenierenfett, aus den Geschlechtsorganen von *Rana temporaria*, aus ganzen Raupen und Puppen von *Malacosoma neustria*, aus Hefe, aus Pilzen (hauptsächlich *Agaricus campester*) und aus keimender Gerste. Meist ließ sich aus den Extrakten der aktive Stoff mit A. fällen, doch war in der Mehrzahl der Fälle ein größerer A.-Gehalt erforderlich als bei der Hämase. Aus Fettextrakten gelang die Abscheidung aktiver Alkohol-fällung nur selten, aus Pilzextrakten nie. Während alle untersuchten Extrakte tierischer Herkunft von einer gewissen Konzentration des  $H_2O$ , an eine Abnahme der Aktivität zeigten, war dies bei den pflanzlichen Extrakten niemals der Fall. Die Pilzsäfte zeigten eine abnorme Wärmeempfindlichkeit u. die Raupenextrakte eine auffallende Unregelmäßigkeit im Reaktionsablauf. — Sehr aktive Extrakte aus Fett erhielten Vf. durch mehrfaches Durchkneten des in der Fleischhackmaschine zerkleinerten Fettes mit lauwarmem W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 177—213. 10/1. 1912. [6/11. 1911.] Leipzig. Lab. für angew. Chemie der Univ.)

KEMPE.

**F. Marino-Zuco, R. Onorato und L. Giuganino, Über das Biotoxin. Weitere experimentelle Untersuchungen.** Aus früheren und den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Unterss. (vgl. MARINO-ZUCO u. ONORATO, Arch. Fisiol. 2. Heft 4, sowie MARINO-ZUCO u. GIUGANINO, Società Ligustica di Scienze Natur. 20. Heft 2) geht hervor: 1. *Biotoxin* findet sich konstant im Harn des Menschen und der höheren Tiere, und zwar im Verhältnis von 0,3—0,5 g pro l Harn. 2. Es findet sich ferner konstant in der Niere u. im Blut, ist daher aufs engste mit dem Stoffwechsel des Organismus verknüpft. 3. Es zeigt, wenn isoliert, stets die gleichen Eigenschaften. 4. Den Tieren eingepflicht, bewirkt es Krankheitsbilder ähnlich denen bei Urämie. 5. In geringerer Menge, als im n. Zustande, findet sich Biotoxin im Harn Nephritiker. 6. Demnach dürfte das Biotoxin, das, von den Nieren nicht abgeschieden, sich im Blute anhäuft, zu den Symptomen der Urämie in bemerkenswertem Grade beitragen. Das für Biotoxin charakteristische Spektrum zeigt (vgl. MARINO-ZUCO u. FOÀ S. 730) die zwei Absorptionsbanden  $\lambda$  650  $\mu\mu$  u.  $\lambda$  632  $\mu\mu$ , bzw. zwischen  $\lambda$  510  $\mu\mu$  und  $\lambda$  490  $\mu\mu$ . (Gazz. chim. ital. 41. II. 358 bis 367. 8/11. [9/4.] 1911.)

ROTH-Cöthen.

**Wolfgang Weichardt, Über Ausatemluft.** Das vom Vf. im Ermüdungsmuskelpreßsaft aufgefundene, hochmolekulare Eiweißabspaltungsantigen von Ermüdungstoxincharakter (*Kenotoxin*) ist auch in den Exkreten, sowohl den festen, wie flüssigen,



in Spuren auch in den gasförmigen — *in der Ausatemluft* — nachgewiesen worden. Da Kenotoxin, Versuchstieren injiziert, bei diesen die Atmung verlangsamt, in großen Dosen sogar zum Stillstand bringt, so lag es nahe, zwischen dem Kenotoxin in der Atemluft und der Minderung der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung bei Ausatemluft einatmenden Menschen einen ursächlichen Zusammenhang zu vermuten. Vf. teilt die zur wissenschaftlichen Begründung dieser Vermutung angestellten Verss. hier mit. Das Kenotoxin spaltet sich bei Temp. unter  $40^\circ$  aus Eiweiß jeglicher Herkunft ab. Das durch fraktionierte Fällung von indifferentem Eiweiß befreite und dann im hohen Vakuum konz., ferner durch Dialyse von chemisch definierbaren Bestandteilen getrennte Reintoxin ist sehr labil. Nur wenn bald nach der Herst. injiziert wird, tritt die charakteristische Wrkg. unverkennbar ein. Außer durch die Wrkg. auf den Organismus läßt sich das chemisch nicht definierbare Toxin durch seinen spezifischen Antikörper nachweisen, der die biologische Wirksamkeit des Toxins vollkommen aufzuheben vermag. Durch das *Antikenotoxin* kann man die äußerst geringen Mengen des Kenotoxins der Ausatemluft feststellen.

Die vom Vf. geschilderten Verss. zeigen, daß die menschliche Ausatemluft regelmäßig wenigstens Spuren des Kenotoxins enthält, daß ferner das Kenotoxin nur unter ganz besonderen Umständen ein giftiges Molekularkomplex ist — nur dann, wenn es in sehr hohen Dosen einverleibt wird, oder wenn man mehrmals hintereinander kleine Dosen davon injiziert. Weitere Unterss. erstreckten sich noch darauf, ob nicht etwaige quantitative Beziehungen beständen zwischen dem Gesamtgehalt der Ausatemluft kleiner Versuchstiere an organischer Substanz und dem Kenotoxingehalt.

Dem Vf. ist es inzwischen auch gelungen, nachzuweisen, daß das Kenotoxin in den Exkreten der Warmblüter stets begleitet wird von einer präcipitablen Substanz, die mit einem in den Antikenotoxinpräparaten vorkommenden Kenopräcipitin bei schwach alkal. Rk. einen spezifischen Präcipitinnd. gibt. Auch in dem konz. Atemluftwasser war mit diesem spezifischen Kenopräcipitin leicht eine derartige Fällungsrk. zu erzielen, womit der Tatsache, daß Kenotoxin in der Atemluft vorkommt, eine neue Stütze erwächst. (Arch. f. Hyg. 65. 252—74. Erlangen. Hygien. bakteriol. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

**Wolfgang Weichardt, Über Eiweißspaltprodukte in der Ausatemluft.** Nicht allein der Trachealschleim, sondern auch die bei forcierter Ausatmung erwiesenermaßen mitgerissenen kleinsten Schleimteilchen enthalten toxische Eiweißspaltprodd., die sich *in vitro* leicht nachweisen lassen (vgl. vorstehendes Referat). Unter Berücksichtigung des Nachweises von Kenotoxinen in der Ausatemluft geht Vf. auf die Arbeit von INABA ein (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 68. 1; C. 1911. II. 1357), der im Laufe seiner Ausführungen von der ursprünglichen Fragestellung, ob im Atemwasser ein toxischer Stoff nachweisbar sei, zu einer Fragestellung überging; solche lautet: wie verhalten sich weiße Mäuse bei Injektion anisotonischer u. isotonischer Fl. ? Vf. selbst hat nie andere wie isotonische Fl. injiziert u. hervorgehoben, daß Atemwasser, das etwa anisotonisch geworden sein sollte, unbedingt erst durch Konzentrieren im Vakuum isotonisch gemacht werden müsse. Vf. legt ferner dar, daß die Versuchsergebnisse INABAS mit dest. W., welche der Kenotoxinfrage fern stehen, den physiolog. Erfahrungen widersprechen. Auf Grund der Thermolabilität der wirksamen Eiweißspaltungsprodd. in isotonischen Fl. läßt sich zeigen, daß es die fixen Bestandteile des bis zur Isotonie konzentr. Ausatemwassers sind, welche beim Mäusevers. toxische Wrkgg. veranlassen. — Vf. beschreibt einen Vers., der zeigt, daß es ganz verfehlt sei, das Ausatemwasser dem dest. W. gleichzustellen: in dem mit dest. W. hergestellten Ausatemwasser findet sich ein wägbarer Rückstand, der zumeist aus organ. Stoffen besteht, was für dest. W. allein nicht zutrifft.



Ferner läßt sich die Ggw. von hochmolekularen Eiweißspaltprodd. von Kenotoxincharakter *in vitro* in einer durch Ausatemluft hergestellten physiologischen NaCl-Lsg. mittels der Guajackr. nachweisen. Diese beruht darauf, daß, wenn einer bestimmten Lsg. eines Katalysators, z. B. einer sehr verd. Lsg. von frischem Hämoglobin, Toxine, wie Diphtherie-, Tetanus- und auch Kenotoxin, zugesetzt werden, die bekannte Guajackr. nicht eintritt (Zentralbl. f. ges. Physiol. u. Path. d. Stoffwechsels 1911. Nr. 9). Außerdem pflegt ein sehr charakteristischer Geruch aufzutreten, wenn man mit HCl angesäuertes Ausatemwasser mit Natronlauge alk. macht.

Mit Hilfe der Guajackr. läßt sich auch der Gehalt von Eiweißspaltprodd. in der Ausatemluft von Räumen nachweisen, in denen sich längere Zeit Menschen aufgehalten haben. Man stellt in solchen Räumen Petrischalen auf, in denen je 0,25 g fein geriebenes CaCl<sub>2</sub> verteilt wird; die Schalen werden zur Abhaltung von Staub mit Fließpapier bedeckt. Am anderen Morgen ist das CaCl<sub>2</sub> zerlaufen und man kann in der Fl. entweder durch die Guajacprobe, oder mittels der Epiphaninkr. Eiweißspaltprodd. von Kenotoxincharakter nachweisen. Durch derartige diagnostische Rkk. *in vitro*, welche die Tierverss. an Sicherheit übertreffen, durfte die von INABA vertretene Ansicht, daß Ausatemwasser dest. W. gleichzusetzen sei, widerlegt sein. Stoffe, welche eine so wichtige Funktion, wie die Oxydaserk. des roten Blutfarbstoffes zu hemmen imstande sind, dürfen nicht ohne weiteres übersehen werden. (Arch. f. Hyg. 74. 185—93. Erlangen.)

PROSKAUER.

St. Engel und L. Dennemark, *Über den Übergang des Colostrums in die Milch, insbesondere über das Verhalten der stickstoffhaltigen Körper (Kuh, Schaf, Stute)*. Bei sämtlichen Colostrumarten vollzog sich der stärkste Umschwung in der Zus. vom 1. zum 2. Tage. Nur eine an Milchfieber erkrankte Kuh machte hiervon eine Ausnahme. Die Acidität war bei allen Tieren im Colostrum stark erhöht. Die Änderung erfolgte etwa im selben Tempo wie beim Eiweiß. Die Eigenschaften des Colostrums und der Übergang vom Colostrum zur Milch sind bei erst- und mehrgebärenden Kühen offenbar gleich. Beim Milchfieber der Kühe bleibt trotz ungestörter Lactation die Verteilung der Eiweißkörper auf einem coloströsen Stadium. Das Colostrum des Schafes verhält sich ähnlich wie das der Kuh, nur sind die colostralen Eigenschaften nicht so ausgesprochen. Das Colostrum der Stute zeichnet sich wie das Colostrum der Eselinnen (vgl. ELLENBERGER, Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1899. 33; C. 99. I. 752) dadurch aus, daß es caseinreicher ist als die Milch u. sich erst allmählich auf den Caseingehalt der Milch einstellt. Das Colostrum der Stute enthielt am 1. Tage 0,3446% Molken-N, am 2. Tage 0,2639%, am 3. Tage 0,1815%, am vierten Tage 0,2935%. Die entsprechenden Zahlen für Casein-N waren 2,5581%, 0,7112%, 0,3522% u. 0,4579%, für den Gesamt-N 3,0027%, 0,9752%, 0,5338% und 0,7525%, für den Fettgehalt 0,35%, 1,95%, 1,72% und 1,25%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 148—58. 10/1. 1912. [25/10. 1911.] Düsseldorf. Akad. Kinderklinik.)

KEMPE.

Oskar Adler, *Beiträge zur Kenntnis der Pigmentanomalien des Stoffwechsels*. In einigen Fällen ist die Alkaptonurie von einer braunen bis schwarzen Verfärbung des Knorpelgewebes oder auch anderer Gewebe begleitet. Da man annehmen darf, daß der bei diesem Zustand (Alkapton-Ochronose) in Betracht kommende Farbstoff ein Abkömmling der Homogentisinsäure ist, so hat Vf. zum Vergleich durch *Oxydation der Homogentisinsäure* in alkal. Alkohollsg. mit Luft ein Alkaptonpigment hergestellt. Dieses aus der in W. und Methylalkohol l., in A. unl. Na-Verb. gewonnene und als *Alkaptonschwarz* bezeichnete Prod. enthält 55,13% C, 4,5% H und 40,37% O. Es ist in A. sl., in W. wl. und unl. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und



HCl und in konz. NaCl-Lsg. Ebensovienig wie im Tierkörper wird es durch Reduktionsmittel in hellere Verb. übergeführt. Außer der Ba- u. Ag-Verb. wurde ein Acetylderivat dargestellt. — Aus der Gentisinsäure wurde in entsprechender Weise ein Pigment, das *Gentisinschwarz* dargestellt. — Für die durch jahrelang fortgesetzte Umschläge mit Carbolwasser entstehende Phenolochronose scheinen Farbstoffe, die aus Phenol entstehen, von Bedeutung zu sein. Vf. stellte durch Oxydation von Phenol mit  $PbO_2$  in schwefelsaurer Lsg. ein dunkelbraunes Pigment her, welches kaum l. in W., l. in h. A. und sl. in 10%ig. Natronlauge ist. — Vf. schildert dann 7 Fälle von Melanose, von denen 2 mit Melanurie verbunden waren. Folgende Rk. ist für *Melanogeharn* charakteristisch: 100 ccm des Harnes werden nach dem Ansäuern mit einem Tropfen Essigsäure mit einer Lsg. von neutralem Bleiacetat völlig ausgefällt, der Nd. abgesaugt und mit verd. Bleiacetat-lösung gewaschen. Der Nd. wird in W. suspendiert, mit  $H_2S$  zers. und abfiltriert. Ca. 2 ccm des Filtrats werden nach dem Vertreiben des  $H_2S$  durch einen Luftstrom mit 1 Tropfen verd.  $FeCl_3$ -Lsg., 3 ccm Eg. und 1–2 ccm konz.  $H_2SO_4$  versetzt. Es entsteht eine metallische Violettfärbung und im Spektroskop zeigt sich ein scharfes Band nahe der D-Linie. Eine ähnliche Rk. geben auch Tryptophan und Indol. Doch zeigt die spektroskopische Unters. beim Melanogeharn ein Band, dessen Mitte bei  $\lambda = 581 \mu\mu$  liegt, während die entsprechenden Zahlen bei der Rk. mit Tryptophan  $\lambda = 555$  und beim Indol  $\lambda = 486,5$  sind. Die THORMAELENSche Rk. ist nicht so sicher wie die Rk. des Vf.

Da die Erforschung des Weges, der zu den *melaninartigen Stoffen* führt, für die schließliche Beantwortung der Frage nach der Struktur der Melanine der böserartigen Geschwülste von Bedeutung ist, so hat Vf. versucht, mit möglichst einfachen Rk. die B. melaninartiger Körper zu verfolgen. Durch Oxydation von Tyrosin mit  $PbO_2$  in schwefelsaurer Lsg. wurde das *Tyrosinschwarz* gewonnen, welches 55,96% C, 4,69% H, 32,88% O und 6,47% N enthält. Es ist unl. in A., swl. in W. u. ll. in Alkalien. Es reduziert kräftig  $AgNO_3$  nach Zusatz von NaOH. Beim Erhitzen mit  $H_2O_2$  geht es in ein hellgefärbtes Prod. über. — Gleiche Eigenschaften zeigt das aus Tryptophan auf analoge Weise dargestellte *Tryptophanschwarz*. Auch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylalanin ließen sich entsprechende Verb. erhalten. — Das Tyrosinschwarz ist für den Organismus (nach Verss. mit Ratten u. Mäusen) ein Gift. Es wird ebenso wie das Alkaptonschwarz mit dem Harn ausgeschieden und färbt ihn dunkel. Die giftige Wrkg. des Tyrosinschwarzes zeigt, daß auch der atypischen, dem normalen Körper fremdartigen Oxydation im pathologischen Geschehen Beachtung zu schenken ist. (Ztschr. f. Krebsforschung 11. 1–43. Prag. Mediz. Klinik der Deutschen Univ. Sep. vom Vf.) KEMPE.

N. Janney, *Die Ammoniakausscheidung im menschlichen Harn bei Zufuhr von Harnstoff und Natron*. Die Angaben vieler Autoren, daß das  $NH_3$  auch durch die größten Alkaligaben nicht völlig aus dem Harn verdrängt werden kann, sondern daß stets eine gewisse Menge Restammoniak im Harn verbleibt, konnte Vf. nicht bestätigen. Das Ammoniak des menschlichen Harnes hat die einzige Funktion, die sauren Körper zu neutralisieren. Wenn diese Funktion durch Zufuhr von Natron überflüssig wird, so verschwindet das  $NH_3$  bis auf fast unbestimmbare Spuren aus dem Harn. Eine Umbildung von Harnstoff in Ammoniumsalze im Sinne einer ausgesprochenen Gleichgewichtsrk. ist im normalen menschlichen Körper nicht nachweisbar. Dagegen kann der per os eingeführte Harnstoff einen gesteigerten Eiweißumsatz oder eine Ausschwemmung N-haltiger Körper hervorrufen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 99–135. 10/1. 1912. [3/10. 1911.] München. II. Mediz. Klinik.) KEMPE.



**Leonard Hill und Martin Flack**, *Die physiologische Wirkung des Ozons*. Es wurde die Wrkg. des Aufenthaltes in ozonhaltiger Luft bei Ratten, Katzen, Hunden, Ziegen und Mäusen untersucht. Es zeigte sich, daß 2-stdg. Aufenthalt in Luft, welche 0,0015—0,002% Ozon enthält, eine tödliche Pneumonie verursachen kann. — Wurden übelriechende Substanzen in einen Raum gebracht, in welchem ozonhaltige Luft entwickelt wurde, so verschwand der üble Geruch; die übelriechenden Emanationen wurden aber keineswegs durch das Ozon zerstört, sondern ihr Geruch wurde lediglich durch den des Ozons verdeckt und trat nach dem Verschwinden des Ozons alsbald wieder auf, auch wenn die riechenden Substanzen selbst vorher entfernt worden waren. — Gaswechselverss. an Mäusen und Ratten, welche ozonhaltige Luft einatmeten, ergaben, daß der respiratorische Stoffwechsel durch Ozon bereits bei einer Konzentration von 1:1000000 stark beeinträchtigt werden kann. Bei Verss. am Menschen zeigte sich keine deutliche Wrkg. auf den Gaswechsel; eine Steigerung des Gaswechsels tritt jedenfalls unter der Einw. von Ozon nicht ein. — Die günstigen Resultate, welche die Ventilierung mittels ozonhaltiger Luft liefert, beruhen auf einer Wrkg. des Ozons auf das Nervensystem u. auf seiner Eigenschaft, üble Gerüche zu verdecken. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 404—15. 28/12. [7/12.\*] 1911. London Hospital Medical College.)

HENLE.

**S. Samelson**, *Über gefäßerengernde und erweiternde Substanzen*. (Nach Verss. an überlebenden Froschgefäßen.) Verss. nach der LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Methode (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 161; C. 1910. II. 1674) ergaben folgende Resultate. Reines *Cholin* ist ohne jede Wrkg. auf das Froschgefäßpräparat. Die durch das KAHLBAUM'sche Cholin bewirkte Gefäßerengung beruht auf einer Verunreinigung, wahrscheinlich *Neurin*, welches noch in einer Verdünnung von 1:800000 vasokonstriktorische Eigenschaften besitzt. *Digipurat* KNOLL und *Digitalisdyalisat* bewirkten in einer Verdünnung von 1:10 deutliche Gefäßerweiterung, *Strophantin* verursachte eine Vasokonstriktion. In der *Galle* sind zwei entgegengesetzt wirkende Substanzen anwesend. Der gefäßerengernde Anteil ist in den *gallensauren Salzen* zu suchen. Natrium choleinicum, glykocholicum und taurocholicum zeigen noch in einer Verdünnung von 1:1 Million Gefäßerengung. Der gefäßerweiternde Körper findet sich in gereinigter *Galle* (*Fel tauri inspissatum*) nicht mehr. Wahrscheinlich ist er unter den, bei der Reinigung entfernten Schleimsubstanzen enthalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 347—51. 20/12. 1911. Freiburg i. B., Universitäts-Kinderklinik.)

GUGGENHEIM.

**Ludwig Kirchheim**, *Über die Giftwirkung des Trypsins und seine Fähigkeit, lebendes Gewebe zu verdauen*. Der Ansicht, daß lebendes Gewebe von Verdauungsfermenten nicht angegriffen wird (vgl. MATTHES Btrg. zur pathol. Anat. u. zur allg. Path. 13. 309) widersprechen die Beobachtungen verschiedener Autoren, daß subcutane Trypsininjektionen regelmäßig von Blutungen und Nekrosen begleitet sind. Zur einwandfreien Entscheidung wurde an verschiedenen Versuchstieren (Meerschweinchen, Fröschen, Kaninchen, Mäusen) die Wrkg. verschiedener Trypsinpräparate — Trockenpankreas, Trypsin GRÜBLER, Trypsin MERCK, Pankreatin Rhenania, selbsthergestelltes Pankreasautolysat, genuiner Pankreassaft — geprüft, entweder durch subcutane oder intravenöse Injektionen oder durch Einhängen von Tiergliedern in die Digestionsflüssigkeit bei 36—38°. Proteolytisch wirksame Pankreaspräparate und genuiner aktiver Pankreassaft verursachen bei subcutaner Injektion am lebenden Tier Ödem der Injektionsstelle mit Blutungen und nachfolgender Gewebsnekrose. Bei intravenöser Injektion von kräftigen Lsgg. der Pankreaspräparate (10—15 ccm des selbst hergestellten Trypsins) starben Kaninchen akut unter Blutungen, die besonders im Bereich der Kreislauforgane lokalisiert sind. Im Herzmuskel finden



sich dabei nekrotische Veränderungen. Am lebenden Gewebe (Froschpfote, Mäuseschwanz) zeigen sich unter dem Einfluß kräftig wirkender Pankreaspräparate zunächst ähnliche Effekte, wie bei intravenöser und subcutaner Injektion: Ödem, Hyperämie, Blutung und Stase. Nach Eintritt dieser Erscheinungen beginnt die eigentliche Auflösung des Gewebes. Sämtliche angeführten Wrkkg. der Pankreaspräparate erwiesen sich mit der proteolytischen Komponente verbunden und verschwanden beim Inaktivieren derselben.

Bei den Verss. hatten sich für die verschiedenen Trypsinpräparate folgende Feststellungen ergeben. *Trockenpankreas*: Das sofort nach dem Töten des Tieres durch Behandlung mit A. und Ä. hergestellte Präparat war wenig wirksam. Die proteolytische Kraft war größer, wenn die Verarbeitung nach 6–8 Stdn. erfolgt. *Trypsin GRÜBLER*: Es enthält ca. 70%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . *Trypsin KAHLBAUM* enthält ca. 60%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . *Pankreatin Rhenania* und *Trypsin MERCK* sind frei von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , jedoch in W. zum Teil unl. Ein wasserlösliches *Trypsin* lieferte die tage- bis wochenlange Autolyse von sofort nach der Schlachtung zerhacktem und unter Toluol gesetzten Rinder- und Schweinepankreas. Die unter dem Drüsenbrei sich ansammelnde rotbraune trübe Fl. wurde zentrifugiert, auf 35–40% A. gebracht, filtriert und auf 60–80% A. gebracht. Der Nd. wurde mit A. gewaschen, mehrmals in A. eingetragen und schließlich mit Ä. extrahiert. Das Präparat ist tryptisch sehr wirksam. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 352–386. 20/12. 1911. Köln. Physiol. Inst. d. Akad. f. prakt. Med. und Marburg, Med. Klinik der Univ.) GUGGENHEIM.

**Felix Gaisböck**, *Über den Einfluß von Diureticis der Purinreihe auf die Gefäßpermeabilität*. Die Änderung der Wasser- und Kochsalzkonzentration des Blutes nach einem Aderlaß, dem unmittelbar die Injektion eines Diureticums der Purinreihe — Kaffein, Diuretin — folgt, vollzieht sich völlig gleich der nach einem einfachen Aderlaß. Es ergibt sich demnach keinerlei Anhaltspunkt für die Annahme, daß am Zustandekommen der Purindiurese eine Änderung der Gefäßpermeabilität mitbeteiligt sei. Dies gilt für normale, wie für nephrektomierte Tiere. Die Änderung der NaCl-Konzentration des Blutes nach Aderlaß ist abhängig vom jeweiligen Cl-Bestand der Tiere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 387–97. 20/12. 1911. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Felix Gaisböck**, *Über die Herzwirkung des Pilocarpins*. Die Verlangsamung der Herzaktion nach *Pilocarpin* kommt auch nach kompletter Nicotininlähmung der präganglionären Fasern zustande. Sie hat also einen peripheren und keinen präganglionären Angriffspunkt. Durch entsprechende Dosen von *Pilocarpin* wird nicht nur der Erfolg des Vagusstamm-, sondern auch des Vagusendreizes (Sinusreiz und Muscarin) abgeschwächt, bezw. aufgehoben. Demnach ist auch der Sitz der sogenannten vaguslähmenden *Pilocarpin*wrkkg. peripher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 398–406. 20/12. 1911. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Frank P. Underhill**, *Bemerkungen zu der Arbeit von Wilenko: „Zur Wirkung intravenöser Einspritzungen von konzentrierten Salz- und Zuckerlösungen“* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 143; C. 1911. II. 1604), welche auf eine Arbeit von UNDERHILL und CLOSSON (Journ. of Biol. Chem. 2. 117; 15. 321; C. 1906. II. 1347) hinweisen, die bereits schon Beobachtungen über den Zuckergehalt des Blutes während der Salzglucosurie enthält. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 407–8. 20/12. 1911. YALE Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chemistry.) GUGGENHEIM.

**Hermann Tachau**, *Über den Übergang von Arzneimitteln in den Schweiß*. Eine größere Anzahl von Medikamenten — *Jod, Brom, Bor, Phenol, Salicylsäure*,



*Salol*, *Antipyrin*, *Methylenblau* — tritt nach oraler Eingabe durch die Haut hindurch und kann in dem experimentell (durch ein elektrisches Schwitzbad) vermehrten Schweiß chemisch nachgewiesen werden. Die ausgeschiedenen Mengen sind sehr gering und können nur qualitativ (colorimetrisch) festgestellt werden. Der Nachweis von *Arsen*, *Eisen*, *Benzoesäure*, *Hippursäure*, *Antifebrin*, *Chinin*, *Chrysophansäure*, *Phenolphthalein* gelang nicht. Die Arzneimittel, die im Schweiß gefunden wurden, treten zum Teil auch in die Secrete anderer Drüsen (Galle, Milch etc.) über. Der Durchtritt der Medikamente durch die Haut erklärt das Zustandekommen gewisser *Arzneiecxantheme*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 334—46. 20/12. 1911. Frankfurt a. M. Med. Klinik des städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Karl Ernst Boehncke**, *Die Beziehungen zwischen Zuckergehalt des Nährbodens und Stickstoffumsatz bei Bakterien*. Vf. zeigt, daß im allgemeinen ein Zuckerzusatz zu den Nährböden die Ammoniakproduktion der Bakterien vermindert; letztere hängt nicht bloß von der Kulturfähigkeit der Zellen ab, sondern es sind dabei auch die ohne Vermehrungsfähigkeit weiter lebenden Zellen beteiligt. Setzt man die in der zuckerfreien Asparaginlg. gebildete  $\text{NH}_3$ -Menge gleich 1, so ist in der 2% Zucker enthaltenden Lsg. gebildet worden bei *Proteus vulgaris* 0,72, bei *Bact. coli* 0,89, bei *Bac. alcaligenes* 0,16, bei *Vibrio Metschnikoff* 0,84 u. beim *Pneumococcus Friedlaender* 0,81 mal so viel  $\text{NH}_3$ . Am stärksten ist die Hemmung der  $\text{NH}_3$ -Bildung beim *B. alcaligenes*; bei 1% Zuckerzusatz beträgt sie  $\frac{1}{3}$ , bei 2% Zuckergehalt gar nur  $\frac{1}{6}$  der auf 5% zuckerfreier Asparaginlg. produzierten Menge. *Bac. prodigiosus*, *Bact. coli* u. *Bac. typhi* abdom. gehören hinsichtlich der Hemmung der Eiweißzers. durch Zucker ungefähr einer Gruppe an. Nur ca. 10%  $\text{NH}_3$  weniger wurde bei dieser Ernährung gebildet; *Bac. mesentericus*, *alcaligenes* und *Vibri Metschnikoff* decken ihren Energiebedarf am liebsten durch N-freie Nährstoffe (hier Kohlehydrat). Die Verss. mit abgetöteten Bakterien, deren Enzyme wirksam geblieben waren, konnten nicht beendet werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 74. 81—109. Berlin. Hyg. Anst.) PROSKAUER.

**W. E. Cross** und **B. Tollens**, *Versuche über das Verhalten der Pentosen in gärenden Mischungen*. Vf. untersuchten, ob die Pentosen Arabinose, Xylose und Rhamnose von Hefe angegriffen würden. Es zeigte sich, daß Pentoselsgg., welche frei von Zucker der Hexosenreihe waren, nicht gären; waren sie mit Glucose oder Fructose vermischt, und war die Fl. Hefewasser (nach PASTEUR), so hatten sich die Pentosen ebenfalls während der Gärung der Hexosen nicht vermindert; war dagegen die Fl. eine künstliche, an organischen Substanzen arme Nährlg., so verminderten sich die Pentosen bei Ggw. von reiner Hefe, ohne daß A. (Spuren ausgenommen) entstanden war. Augenscheinlich wurden die Pentosen als Material zum Wachstum der Hefe verwandt. Durch Zymin wurden die Pentosen nicht angegriffen. Im Gegensatz zu den Angaben von BENDIX fanden Vf., daß Arabinose und Rhamnose auch bei Ggw. von Pepton nicht in nennenswerter Weise durch Hefe vergoren werden. — Das schon früher (SCHÖNE, TOLLENS, Journ. f. Landw. 1901. 21; C. 1901. I. 1098) angegebene Verschwinden eines Teiles der Pentosen bei der Gärung von Biertreberauszügen mit reiner Hefe wurde wieder beobachtet. (Journ. f. Landw. 59. 419—28. 7/12. 1911. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) KEMPE.



Diana Bruschi, *Bildung von Glykogen durch Hefe*. Nach CREMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2062; C. 99. II. 447) soll die B. von Glykogen aus Zucker auf der Wrkg. eines Enzyms beruhen, da nach ihm Fructose und Hefensaft ein durch Jod braunwerdendes Prod. gibt. Vf. hat durch ihre Verss. festgestellt, daß die B. von Glykogen eine Funktion der lebenden Zelle ist. Wird das Wachstum aufgehoben, hört die B. sofort auf, wird das Wachstum nur gehemmt, so tritt mit Überwindung der Hemmung auch wieder B. von Glykogen ein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 21. I. 54—60. 7/1.) GRIMME.

A. Spieckermann und A. Thienemann, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Rotseuche der karpfenartigen Fische*. Als Ursache des Sterbens von Karpfen wiesen Vf. eine Bakterienart nach, die sie *Pseudomonas Plehniae* n. sp. nennen. Der Mikroorganismus ist ein typisches Peptonbakterium, das bis zu einem bestimmten Grade auch noch Amin-N, dagegen weder  $\text{NH}_3$ - noch Nitrat-N verwerten kann. Eiweißstoffe sind dem Bakterium unzugänglich; Indol vermag es nicht zu erzeugen. Außer proteolytischen Enzymen liefert das Bakterium auch Lab, das wahrscheinlich die Fällung des Caseins aus der Milch bewirkt. Außer Glucose zers. der Mikroorganismns Maltose, Saccharose, Dextrin, bis zu einem gewissen Grade auch Stärke. Glyceride werden gespalten.

Vf. führen das Auftreten der Pseudomonasrotseuche auf die Verschmutzung des Gewässers durch Abwässer zurück. (Arch. f. Hyg. 74. 110—41. Münster. Landw.-Stat.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anthony Mc Gill, *Festsetzungen über Nahrungsmittel*. Vf. bespricht unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Canada die Bestrebungen, den Handel mit Nahrungsmitteln durch Aufstellung von Begriffsbest. und Vorschriften über sachgemäße Bezeichnung zu regeln. Eingehend wird auch die Frage der Zulässigkeit der Verwendung von Konservierungsmitteln erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 51—54. 31/1. 1912. [16/11.\* 1911.]) RÜHLE.

H. Weigmann, *Über die Brauchbarkeit der Guajactinktur zum Nachweis einer ausreichenden Pasteurisierung der Milch*. (Vgl. KÜHN, S. 608.) Wenn mehrfach auf eine Unzuverlässigkeit der *Guajacreaktion* hingewiesen worden ist, so bezieht sich das nur darauf, daß nicht jede Tinktur eine Blaufärbung mit unerhitzter Milch gibt; dagegen ist dem Vf. kein einziger Fall bekannt, daß eine normale Milch mit einer brauchbaren Guajactinktur keine Rk. gegeben habe. Ebenso war bisher kein Fall bekannt, daß eine in den üblichen Pasteurisierapparaten auf mindestens 85° erhitze Milch mit einer Guajactinktur, die rohe Milch blau färbt, ebenfalls gefärbt worden wäre. Erst TEWES (Molkerei-Ztg. Hildesheim. 1911. Nr. 79) teilt mit, daß bei manchen Molkereisachverständigen scheinbar die Ansicht bestehe, als ob durch Zusatz von W., Tätigkeit von Bakterien und Hineingelangen von Staub (Futter- u. Mehlstaub) richtig erhitze Milch wieder befähigt würde, eine Blaufärbung mit Guajactinktur zu geben. Vf. hat diese Möglichkeiten nachgeprüft und gefunden, daß die beiden ersten nicht die vermutete Wrkg. haben, wohl aber der Futterstaub, indes erst in solchen Mengen (0,8—1 g in 1 l) die gleichzeitig eine starke Verschmutzung darstellen. Eine derartige Verunreinigung von Milch beim Pasteurisieren in Meiereien ist aber nicht anzunehmen, so daß das Hineingeraten von Staub in die Milch ohne Bedeutung für die polizeiliche Kontrolle auf erhitze Milch ist. Man darf demnach sagen, daß die Guajactinktur für die Unter-



scheidung von richtig erhitzter und unerhitzter Milch brauchbar ist; dies gilt wenigstens für hochehitze, bei 85° pasteurisierte Milch. Bei der selten angewandten zweiten Art der Pasteurisierung (Dauerpasteurisierung), die Erhitzung auf 70° während 30 Min., erhält man, weil sich in der Praxis die Temp. nicht so genau einhalten läßt, krankheitskeimfrei gemachte Milch, die die Guajack bald gibt, bald nicht gibt. Diese Rk. ist also für den Nachweis dieser Art der Erhitzung nicht brauchbar, u. es bleibt fraglich, ob sich überhaupt für diese Pasteurierungsweise ein Verf. des Nachweises der Erhitzung finden lassen wird. Nach Verss. des Vfs. liegt die für die sichere Abtötung des Enzyms bei halbstündiger Erhitzung einzuhaltende Temp. nicht bei 70°, sondern bei 72°. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 33—39. 15/1. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

**Meister, Jodzahlen des Leinöles.** Vf. hat baltische Öle, d. h. Öle, die über nordrussische Häfen exportiert werden, die aus den Ostseeprovinzen u. Innenrußland stammen, untersucht. Neben sehr guten Ölen gibt es häufig minderwertige, z. B. Steppensaat, die sich nur wenig von der südrussischen Art unterscheiden. Leinöle aus der eigentlichen baltischen Saat sind bezüglich der Trocken- u. Oxydationsfähigkeit die besten. Jodzahlen 194—196; ja selbst 200—202. Es ist dunkler als La Plata und indisches Öl, trotzdem geben sie mit Weiß verrieben hellere Firnisse als La Plataöl. (Farbenztg. 17. 991. 10/2. Mitau.) ALEFELD.

**Josef Moeller, Über die Verunreinigung des Mohnes mit Bilsenkrautsamen.** Vf. referiert über ein Gutachten des obersten Sanitätsrates, betreffend die Frage, bis zu welcher Grenze eine Verunreinigung des Mohnes mit Bilsenkrautsamen zulässig sei. Die Frage wird dahin beantwortet, daß nicht mehr als 2 Bilsenkrautsamen in 1 kg Mohn enthalten sein dürfen. Die erwähnte Verunreinigung findet sich übrigens nur im russischen Mohn. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 22 bis 23. 20/1.; Pharm. Post 45. 73—74. 24/1.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

**Felix Daum, Blutlausvertilgungsmittel.** Vf. empfiehlt, statt der flüssigen Blutlausemulsionen, die sich wegen der Packung zu teuer stellen, nach folgender Vorschrift zu verfahren: 100 Tle. frische, nicht ausgetrocknete, in kleine Stücke geschnittene Seife werden auf dem Wasserbade unter Rühren in 20—40 Tln. denaturierten niedrigprozentigen A. langsam aufquellen gelassen; man gießt darauf langsam unter Umrühren 300 Tle. Petroleum und schließlich 20 Tle. Lysol hinzu. Nach nochmaligem Umrühren gießt man in Formen u. schneidet die festgewordene M. dann in Stücke oder Würfel. Aus diesen Stücken kann sich der Käufer selbst leicht durch Umrühren von z. B. 100 g in 1 l h. W. die Emulsion bereiten. (Seifensieder-Ztg. 38. 1373—74. 13/12. 1911.) ROTH-Cöthen.

**J. König, J. Hasenbäumer und C. Hassler, Behandlung des Bodens mit einem starken elektrischen Gleichstrom.** Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind schon früher (Landw. Vers.-Stat. 75. 377; C. 1911. II. 1707) mitgeteilt worden. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2341—48. 8/12. [3/10.] 1911.) KEMPE.

**Julius Stoklasa, Methoden zur Bestimmung der Atmungsintensität der Bakterien im Boden.** Die von den Bodenbakterien produzierte Menge CO<sub>2</sub> kann als bakteriologischer Maßstab bei der Beurteilung der biologischen Beschaffenheit verschiedenartiger Böden dienen. Die Kohlensäuremenge, welche von den Mikroorganismen



eines gewissen Quantums Boden in einer bestimmten Zeit, bei bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt und bestimmter Temp. produziert wird, gibt ein genaues Bild von den Leistungen der Bakterien und der Abbaufähigkeit der organischen Substanzen im Boden. — Die Atmungsintensität der Mikroorganismen des Bodens ist nach den Verss. des Vf. abhängig von der Luft- und Wasserkapazität des Bodens, von der Beschaffenheit und Menge der abbaufähigen organischen Substanzen im Boden, namentlich von leicht zersetzbaren Kohlenhydraten, von der Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer und anorganischer Verbb. und leicht assimilierbarer Nährstoffe, wie P, K etc. von der Anzahl der auto- u. heterotrophen Bakterien und von den chemischen Rkk. des Bodens. — Die Intensität der biochemischen Prozesse, welche sich im Boden abspielen, läßt sich auch aus der chemischen Zus. der Drainwässer ermesnen, besonders aus ihrem Gehalt an  $\text{CaCO}_3$ . Drainwässer aus Böden mit großer biochemischer Tätigkeit der Bakterien enthalten, auch wenn die Böden selbst kalkarm sind, große Mengen an Calciumdicarbonat. Dagegen waren die Drainwässer aus einem Boden, der reich an Kalk war, aber eine kleine biochemische Tätigkeit der Bakterien aufzuweisen hatte, immer verhältnismäßig ärmer an Calciumdicarbonat. Nach den Verss. des Vf. steht die in den Drainwässern gel. Mengen des Calciumdicarbonats in einem gewissen Zusammenhang mit den  $\text{CO}_2$ -Mengen, die von den Mikroorganismen des betreffenden Bodens ausgeatmet werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1243—79. Nov. 1911. Prag. Chem.-physiol. Versuchsstation. Böhm. techn. Hochschule.) KEMPE.

**Adolf Rosenbach**, *Über Meliorationsmergel aus verschiedenen Formationen Hannovers.* Es ist hier der Name Mergel nicht im petrographischen Sinne gebraucht, sondern im landwirtschaftlichen, wobei unter Mergel alle Gesteine verstanden werden, die sich zum Mergeln oder Kalken kalkarmer Böden eignen. Es wird nun zum Mergeln bisweilen kalkarmes Material verwendet, mit dem trotzdem günstige Erfolge erzielt werden. Es läßt sich das dadurch erklären, daß in dem Meliorationsmergel neben Kalk auch noch andere Nährstoffe dem Boden zugeführt werden. Man kann danach die Meliorationsmergel in zwei Klassen scheiden, nämlich erstens in solche, welche durch ihren Kalkgehalt auf die physikalische und chemische Beschaffenheit des Bodens aufschließend wirken, und zweitens in solche, die durch ihren Gehalt an anderen Nährstoffen, besonders an Phosphorsäure, den Vorrat des Bodens ergänzen, also als echte Düngemittel wirken. Zur ersten Klasse, den Kalkmergeln, gehören hauptsächlich die alluvialen u. diluvialen Süßwasserkalke, Kalktuffe sowie die verschiedenen an Kalk reichen Mergel der Kreide, des Keupers u. des Muschelkalks, zu der zweiten Gruppe, den Phosphorsäuremergeln, hingegen der größte Teil des Lias und manche sandige Schichten der Kreide, besonders wenn sie durch die Anwesenheit von Phosphoriten ausgezeichnet sind. Zur Beurteilung des Wertes eines Mergels genügt also nicht die Berücksichtigung des Kalkgehalts allein, wie es meist geschieht, sondern man muß auch dem Gehalte an Phosphorsäure Beachtung schenken. KEMPER (Journ. f. Landw. 1867. 43) hat Meliorationsmergel analysiert, der bei einem Gehalt von nur 0,92% Kalk 0,52% Phosphorsäure enthielt. Die vom Vf. untersuchten Mergel enthielten bis zu 0,478%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (Journ. f. Landw. 59. 407—18. 7/12. 1911. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) KEMPE.

**Willy Czermak**, *Ein Beitrag zur Erkenntnis der Veränderungen der sog. physikalischen Bodeneigenschaften durch Frost, Hitze und die Beigabe einiger Salze.* Durch die Einw. der genannten Faktoren müssen vor allem die Kolloide des Bodens Veränderungen erfahren, welche sich ihrerseits durch Änderungen der Bodenoberfläche bemerkbar machen müssen. Die Best. der Bodenoberfläche geschah durch Messung der Hygroskopizität nach **RODEWALD** und **MITSCHERLICH** (Landw. Vers.-



Stat. 59. 434). Danach ergab sich, daß Frost, Hitze und die Beigabe von Elektrolyten eine Koagulation der Bodenkolloide veranlassen, was mit den Theorien der Kolloidchemie übereinstimmt. Die Wrkg. des Frostes hängt weniger von der Einw. extremer Kältegrade ab als von einem mehrfachen Wechsel der Einw. Die durch Frost koagulierten Bodenkolloide absorbieren zum Teil die in Lsg. befindlichen Pflanzennährstoffe (z. B. den l. N), so daß deren l. Menge abnimmt. Bei der Einw. von Hitze (Sterilisation) tritt dagegen eine erhöhte Löslichkeit des N auf, die jedoch auf eine rein chemische Aufschließung zurückzuführen ist. — Außerdem versuchte Vf., durch Vegetationsversuche mit Hafer einen Einblick in die Veränderungen der im Boden befindlichen Pflanzennährstoffe zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß Vegetationsversuche zum Nachweis rein physikalischer Veränderungen im Boden nicht geeignet sind, da zuviel Umstände dabei in Frage kommen, welche eine physikalische Veränderung zu verdecken imstande sind oder sogar falsche Vorstellungen über die Art u. Natur dieser Veränderungen erwecken können. (Landw. Vers.-Stat. 76. 75—116. 16/12. 1911.) KEMPE.

Hjalmar von Feilitzen, *Über die Nachwirkung einiger Düngungsversuche auf Moorboden mit Palmaerphosphat, Thomasphosphat und Superphosphat.* (Vgl. Journ. f. Landw. 58. 33; C. 1910. II. 404.) Wie Verss. mit Kartoffeln und blauen Lupinen ergaben, scheint das Palmaerphosphat auch in der Nachwirkung dem Superphosphat ebenbürtig zu sein. Die Nachwirkung des Thomasphosphats war etwas höher. (Journ. f. Landw. 59. 371—74. 7/12. 1911. Jönköping. Vers.-Stat. des Schwedischen Moorkulturvereins.) KEMPE.

Gustav Fingerling, *Beiträge zur Physiologie der Ernährung wachsender Tiere.* 3. *Der Eiweißbedarf wachsender Rinder.* (2. Mitteilung cf. Landw. Vers.-Stat. 74. 57; C. 1911. I. 252.) Die mit 4 Farrenkälbern einer modernen, hochgezüchteten und frühreifen Rasse ausgeführten Fütterungsverss. ergaben, daß eine Eiweißgabe von ca. 1,5 kg verdaulichem Reineiweiß pro 1000 kg Lebendgewicht selbst bei 5—9 Monate alten Kälbern denselben N-Ansatz und dieselbe Lebendgewichtszunahme herbeizuführen vermag wie eine wesentlich höhere Eiweißgabe, wenn für einen ausreichenden Stärkewert der Ration gesorgt wird. Die Eiweißgabe von 1,5 kg pro 1000 kg Lebendgewicht stellt dabei aber keineswegs schon das physiologische Minimum dar. Der zur Erhaltung des Lebens nötige Eiweißbedarf liegt bei den Kälbern offenbar ziemlich niedrig und erreicht ungefähr die Höhe, welche bei erwachsenen Tieren festgestellt wurde. — Nach diesen Verss. garantieren die von KELLNER vorgeschlagenen Fütterungsnormen eine volle Entw. und normalen Fleischansatz. (Landw. Vers.-Stat. 76. 1—74. 16/12. 1911. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Fred Engene Wright, *Über den Durchgang des Lichtes durch inaktive durchsichtige Krystallplatten.* (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 30. 171—232. — C. 1911. I. 1239.) ETZOLD.

Paul Fischer, *Untersuchungen über Deformationen in einigen mimetischen Krystallen.* *Neutrales Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,5635 : 1 : 0,7319.* Aus h. Lsgg. wurden Durchwachungsdrillinge nach (110) erhalten mit sehr vollkommener Spaltbarkeit nach (001) u. sehr unvollkommener nach (100). Beim Erhitzen oder besser beim Pressen entstehen Gleitungen (Zwillingsbildungen), die durch die Gleitfläche



$K_1 = (110)$  u. durch die 2. Kreisschnittebene  $K_2 = (130)$  charakterisiert sind. Für Verhältnis und Größe der Schiebung findet man aus  $K_1 : K_2 = 88^\circ 48'$ ,  $\sigma = 1,022$  und  $s = 0,0409$  (WALLERANT berechnet Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 225  $s = 0,04189$  [der Ref.]). Welche von beiden reciproken Schiebungen eintritt, hängt von der Druckrichtung ab. Ein Vers. in NACKENS optischem Ofen (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 24. 6) zeigte, daß F. bei wahrscheinlich nicht sehr hohem  $\text{NH}_3$ -Druck nicht unter  $312^\circ$  liegt. — Bei *neutralen Kaliumsulfat* beträgt die Verschiebung der 2. Kreisschnittebene  $48'$ , woraus  $\sigma = 1,007$ ,  $s = 0,013962$  folgt; mechanisch ließ sich die Zwillingslamellenbildung nicht erzielen. — *Triammoniumdisulfat*. Vf. ermittelte  $1,7373 : 1 : 3,8810$ ,  $\beta = 89^\circ 13'$  auf Grund einer neuen Aufstellung. Sowohl durch Erwärmen wie durch Druck lassen sich reciproke Zwillingslamellierungen hervorrufen nach (310) und nach (110).  $K_1 : K_2 = 89^\circ 17' 55''$ , daraus  $\sigma = 1,0123$ ,  $s = 0,02445$ . Im Gegensatz zu GOSSNER stellt Vf. fest, daß der Übergang des  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$  aus der monoklinen in die optisch einachsige Modifikation sowohl physikalisch wie geometrisch un stetig vor sich geht. — *Trikaliumdisulfat* hat  $1,7224 : 1 : 3,7668$ ,  $\beta = 90^\circ 11' 30''$  und ist dem vorigen Salz isomorph.  $K_1 : K_2 = 89^\circ 40' 22''$ ,  $\sigma = 1,0052$ ,  $s = 0,0115$ . Die Zwillingsstreifung beginnt bei  $150^\circ$ . Das Einachsigerwerden ließ sich nicht beobachten, da vor seinem Eintreten Zers. erfolgte. — *Chlorsaures Kalium* ist monoklin von pseudorhomboedrischem, geometrisch sich sehr dem des Calcits nähernden Habitus. Durch Druck lassen sich 7 verschiedene Arten von Deformationen erzielen, doch entsteht nur Zwillings- und reciproke Zwillingsbildung, wenn (100), bzw. (110) ( $K_1 : K_2 = 71^\circ 30'$ ,  $\sigma = 1,389$ ,  $s = 0,8692$ ) als Gleitflächen auftreten. Bei ca.  $255^\circ$  geht das monokline, optisch negative  $\text{KClO}_3$  unter vorausgehender feiner Zwillingslamellierung nach (001) in eine optisch zweiachsige, rhombische Modifikation über. (N. Jahrb. Mineral. Beilageband 32. 1—48. 19/8. 1911. Göttingen.) ETZOLD.

St. J. Thugutt, *Über Allophanoide*. In seiner Kontroverse (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 97; C. 1911. I. 1005) mit STREMMER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 622. 661. 1911. 205; C. 1908. II. 2032. 1911. I. 1375) zeigt Vf. zunächst, daß die bei den Allophanoiden so stark ausgesprochene Mannigfaltigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei den künstlichen Prodd. fehlt. Bezüglich des Razoumoffskin mußte sich Vf. überzeugen, daß ihm früher nicht ein solcher, sondern ein grüner, weißgefleckter, tonerdefreier Garnierit vorgelegen hatte. Um die Kobaltrk. an möglichst reinem Cimolit zu studieren, stellte Vf. von den Biliner Pseudomorphosen von Cimolit und Anauxit nach Augit nach der D. Fraktionen dar, deren Endglieder dem Cimolit u. Anauxit wenigstens nahe kamen. Aus letzterem wurde nach Weglsg. des beigemengten Eisenoxydulsilicats eine Verb.  $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  erhalten, die abgesehen von dem zu geringen Wassergehalt sehr mit dem Nakrit übereinstimmte. Der Anauxit (Nakrit) färbt sich nun mit Kobaltsolution schön blau, der stark geglühte Cimolit aber bleibt unverändert. Schwach erhitzt, mit Kobaltsolution benetzt und wieder geglüht, nimmt der Cimolit bläulichgraue Färbung, vielleicht wegen einer Anauxitbeimengung, an. Wenn STREMMER das Ausbleiben der Kobaltrk. beim Cimolit auf die Ggw. von Metalloxyden zurückführt u. letzteren für ein Gemenge erklärt, so spricht dagegen, daß sich künstliche Gemenge sowohl wie natürliche Gemenge von Tonerde u. Eisenoxyd nach Benetzung mit Kobaltsolution und Glühen schön färben, die Metalloxyde verhindern demnach die Färbung nicht, sondern der Umstand, daß im Cimolit die Tonerde chemisch an die Kieselsäure gebunden ist. Wird die Bindung gelockert (Aufschließen mit wenig Soda), so kommt sofort die intensivste Blaufärbung zum Vorschein. Wären die Allophanoide Gemenge von Tonerde und Kieselsäure, so müßten sie mit organischen Farbstoffen annähernd gleiche Färbung annehmen. Die



Natur dieser Stoffe ist noch zu wenig geklärt, als daß Verallgemeinerungen möglich wären. Sollte STREMMER mit seiner Gemengtheorie Recht haben, so würde der Cimolit, der Anaunit und wahrscheinlich auch der Termierit — solcher schien in einer der oben erwähnten Fraktionen vorzuliegen — aus der Zahl der Allophanoide zu streichen sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 35—41. 15/1.) ETZOLD.

Joh. Koenigsberger, *Umwandlungen und chemische Reaktionen in ihrer Verwendung zur Temperaturmessung geologischer Vorgänge*. Aus der Literatur und durch eigene Beobachtungen gelangt Vf. zu folgenden Resultaten: Unzersetztes Calciumcarbonat als Einschluß oder Begrenzung eines Magmas ist ein sicheres Maximumthermometer, dagegen gibt seine Zers. (Calciumsilicatbildung) keinen sicheren Anhalt. Einige Magmen (Eifel) haben beim Empordringen nach der Beobachtung der  $\text{CaCO}_3$ -Dissoziation sicher eine Temp. über  $1000^\circ$  besessen, trotzdem hat sich in ihnen Quarz als Einschluß erhalten. Andere Magmen (Kaiserstuhl) waren schon in größerer Tiefe kälter als  $1100\text{--}1200^\circ$ , ihre Erstarrungstemp. muß also unter  $1100^\circ$  gelegen haben. In Tiefengesteinen ist  $\text{CaCO}_3$  nur erhalten, wenn das fl. Magma mit CaO gesättigt war und die Temp. bei Berücksichtigung des Druckes unter der Dissoziationstemp. lag, oder wenn das Magma dem Erstarren nahe war und keine pneumatolytischen Einflüsse ausübte. — Die polymorphen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen zeigen folgendes Verhalten: Die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Quarz ist höchstwahrscheinlich ein zuverlässiges Temperaturmaß. Die Umwandlung von Quarz in Tridymit, bezw. Christobalit erlaubt dagegen keine sichere Temperaturbest. Quarzeinschlüsse in Ergußgesteinen mit Tridymit als Drusenmineral beweisen, daß der Quarz weit über  $800^\circ$ , vielleicht bis  $1050^\circ$  existenzfähig ist. Andererseits sind Tridymit und Christobalit in der Natur sicher bei weniger als  $900^\circ$  auskristallisiert, und Laboratoriumsverss. an wss. Lsgg. bei  $350^\circ$  bestätigen das beim Tridymit. Ein Grund, die Erstarrungstemp. der Magmen tiefer als  $1000^\circ$  anzunehmen, liegt zurzeit nicht vor. Vorläufig können wir nur die obere Grenze der Schmelztemp. für basische Magmen auf  $1150^\circ$  legen. Für das Stabilitätsfeld des Quarzes sind die Laboratoriumsverss. nicht ausreichend, bei rascher Erstarrung und wenig Druck dürfte sich Tridymit auch unter seinem Stabilitätsfelde bilden. Das Stabilitätsfeld des Quarzes erscheint jetzt zu weit herabgedrückt. — Beobachtungen an Mineralfunden zeigen: Aus wss. Lsgg. sind bisweilen mehrere Modifikationen einer Substanz gleichzeitig auskristallisiert, so Tridymit und Christobalit, Rutil, Anatas und Brookit etc. In Verhalten, V., Stabilität besteht eine Analogie zwischen Quarz und Rutil, Tridymit und Brookit, Anatas und Christobalit. Für Vorgänge in der Natur scheint vielfach mehr der Existenzbereich einer Modifikation und ihre Bevorzugung durch andere physikalische und chemische Parameter (Druck, Schnelligkeit der Auskristallisation, isomorphe Beimengungen, Mineralisatoren) als der Stabilitätsbereich maßgebend zu sein. Je größer die Differenz im physikalischen und chemischen Verhalten zweier Modifikationen, um so größer das Existenz- gegenüber dem Stabilitätsgebiet und um so größer vielleicht der Einfluß spärlicher isomorpher Beimengungen auf ersteres. Umgekehrt: je geringer die physikalischen und chemischen Unterschiede zweier Modifikationen sind, desto genauer fallen Stabilitäts- und Existenzgebiet zusammen und um so geeigneter ist der Umwandlungspunkt für die geologische Temperaturbest. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 32. 101—33. 19/8. 1911. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

H. Hess von Wichdorff, *Über ein neues Vorkommen von Pickeringit in Thüringen*. Nachdem Vf. bereits früher (Jahrb. d. Kgl. Preuß. Geol. Landesanst. 28. 529) den Pickeringit als Ausblüfung auf den Wänden verlassener Dachschieferbrüche bei Lehesten gefunden hatte, entdeckte er neuerdings das Mineral auch auf

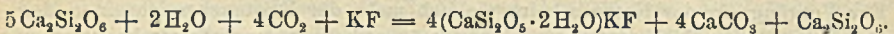


dem Alaunschiefer des Wetzelsteins unweit Saalfeld. Die beigegebenen Analysen führen genau auf die Formel  $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 22aq$ . Bezüglich der Entstehung wird auf die bei der Verwitterung des Pyrits und Markasits entstehende Schwefelsäure hingewiesen, welche aus den Tonschiefern den Ton- u. Bittererdegehalt auslaugt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 42—43. 15/1. Berlin.) ETZOLD.

**E. Lehmann**, *Beiträge zur Petrographie des Gebietes am oberen Rio Magdalena*. Unter Beifügung von Analysen werden Quarzmonzonite, jünger als die obere Kreide, mit ihnen chemisch vollständig übereinstimmende Ergußgesteine (*Latit*) und ferner gangförmige Quarzsyenitaplite und Monzonitaplite beschrieben. In allen diesen Gesteinen spielen kalkarme, monokline Augite, WAHLS *Enstatitaugite* (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 1; C. 1907. II. 627), eine Rolle, welche eingehend untersucht wurden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 30. 233—80. Danzig-Langfuhr.) ETZOLD.

**E. Manzella**, *Beitrag zur Kenntnis italienischer Porzellanerden. Untersuchung sizilianischer Porzellanerde*. Vf. bringt eine reichhaltige Literaturzusammenstellung nebst großem Analysenmaterial über die Porzellanerde Italiens. Betreffs der Verss. über den hydraulischen Wert der sizilianischen Erde muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 41. II. 730—47. 25/1. [Juli 1911]. Palermo, Technische Hochschule.) GRIMME.

**St. J. Thugutt**, *Über einen Apophyllit-Analcim-Auswürfling des Monte Somma*. Vf. untersuchte eine 530 g schwere Bombe und wies darin als für den Vesuv neue Zeolithe Apophyllit und Seladonit nach. Die Hauptmasse der Bombe kommt auf *Analcim* als pseudomorphes Umwandlungsprod. des Leucits. Das Eisenoxyd des Leucits nimmt an der B. des Analcims keinen Anteil, daher erfolgt die Ausscheidung von Hämatit (0,16%). Von dem gleichzeitig frei werdenden Alkali und der Kieselsäure geht ersteres fort, letztere scheidet sich als Opal (Nachweis mit Methyleneblau) ab. Der große Kieselsäureüberschuß der Analyse 1 ist zum Teil wohl auf beigemengten Wollastonit und Augit zurückzuführen. — Durchzogen wird die Bombe von spargelgrünen *Apophyllitschnüren* mit D.<sup>225</sup> 2,37 und Zus. 2, die aus Wollastonit hervorgegangen sind. Letzterer verlor die Hälfte seines Kalkes (Calcit rhomboeder in der Geode) und aus dem sich umwandelnden Leucit wanderte Kali zu. Um im übrigen die Umwandlung zu erklären, muß das Molekulargewicht des Wollastonits,  $CaSiO_3$ , verdoppelt werden u. sind 5 Moleküle nötig, wenn keine Volumenänderung vor sich gehen soll. Vf. gibt daher die Gleichung:



*Seladonit*, als Umwandlungsprod. des Augits, bildet grüne Anflüge auf *Analcim* oder dünne Lagen zwischen dessen Kristallen.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	F	H <sub>2</sub> O	Summe	ab O = F	Summe
1.	56,27	22,24	—	—	0,04	13,39	—	8,45	100,39		
2.	52,76	—	23,69	0,05	5,14	0,65	1,35	16,85	100,49	0,57	99,92

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 761—65. 15/12. 1911.)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**H. Grossmann**, *Analytische Chemie (Gewichts- und Maßanalyse)*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1911. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 5. S7—97. 1/2.) BLOCH.



**O. Lünig**, *Über die jetzt übliche Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung.* Übersicht über die verschiedenen Vorschriften zur Herst. der FEHLINGSCHEN Lsg. Eine genaue Einhaltung der Gewichtsangaben ist durchaus nicht notwendig. (Chem.-Ztg. 36. 121. 1/2.; Apoth.-Ztg. 27. 91—92. 3/2. Pharmaz.-chem. Lab. der Herzogl. Techn. Hochsch. Braunschweig.)  
JUNG.

**J. Milbauer**, *Zur Frage der Verwendung von flüssigem Schwefelwasserstoff in Laboratorien.* Der Vf. regt an,  $H_2S$  in komprimiertem Zustand auf den Markt zu bringen u. fragt nach der Ursache, warum dies nicht schon bisher geschehen ist. (Chem.-Ztg. 36. 150. 6/2. Böhm. Techn. Hochschule Prag.)  
BLOCH.

**Manfred Ragg**, *Verwendung von flüssigem Schwefelwasserstoff.* Vf. bemerkt zu MILBAUER (vgl. vorstehendes Referat), daß, wenn schon Schwefelwasserstoff verwendet werden soll, so könnte an Stelle des komprimierten Gases in Bomben eingeschlossenes *Wasserstoffpersulfid* benutzt werden, das sich bald in  $H_2S + S$  spaltet. (Chem.-Ztg. 36. 201. 20/2. [12/2.] Woodford Green.)  
BLOCH.

**Karl Süpfle**, *Quantitative Bestimmung von Eisen, Ammoniak und salpetriger Säure im Wasser mittels des Autenrieth-Koenigsbergerschen Colorimeters.* Das Prinzip des App. beruht darauf, daß die Farbenrk. der zu untersuchenden Lsg. verglichen wird mit einer entsprechend gefärbten, in einem keilförmigen Glasgefäß befindlichen Testfl. Der planparallele Vergleichskeil, der naturgemäß mit zunehmender Schichtdicke alle Intensitätsnuancen der Reaktionsfarbe in vollkommener Weise zeigt, ist mit einer optisch gleichwertigen, haltbaren Lsg. gefüllt. Durch Verschieben des Keiles vermag man eine Schichtstelle zu finden, welche mit der Untersuchungsfl. farbengleich ist. Da mit der Schichtdicke die Farbenintensität gleichmäßig zunimmt, so läßt sich aus der Höhe derjenigen Keilstelle, bei der die Farbengleichheit eingetreten ist, die Konzentration der zu unters. Lsg. ermitteln. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 57. Nr. 19 u. 34; C. 1910. I. 2032; II. 1333.)

Zum Nachweis von Fe im W. eignet sich das Verf. von KÉLER und LUNGE (Ztschr. f. angew. Ch. 1894. Heft 22). Die gefärbte äth. Rhodaneisenlsg. wird in die Kuvette übergefüllt und der beigegebene Keil bis zur Farbgleichheit verschoben. Der Vergleichskeil wird mit einer Eisenalaunlsg. von bestimmtem Gehalt geeicht. — Für die Best. von  $NH_3$  und  $N_2O_3$  im W. ist dem App. eine besonders lange (10 cm) Kuvette beigegeben, um durch Benutzung einer dicken Wasserschicht möglichst geringe Mengen  $NH_3$  nachweisen zu können. Dadurch ist es gelungen, 0,2—0,6 mg  $NH_3$  i. l. W. ohne weiteres bestimmbar zu machen. Der zur Prüfung auf  $NH_3$  u.  $N_2O_3$  bestimmte Vergleichskeil besteht aus zwei aufeinandergekitteten Keilen, von denen der eine keine Fl., sondern eine erstarrte M. enthält, während der andere Halbkeil mit der gefärbten Vergleichslsg. gefüllt ist. Die durch NESSLERS Reagens erzeugte Farbenrk. ist in der Durchsicht bei Anwendung dickerer Schichten nicht klar, sondern getrübt. Daher muß der Keil eine nicht nur gefärbte, sondern auch gleichmäßig getrübt Durchsicht bieten. Die von der Firma F. HELDIGE & Co. in Freiburg i. Br. hergestellten  $NH_3$ - und  $N_2O_3$ -Keile gestatten leicht ablesbare Resultate nur in den mittleren Teilen des Keiles. Daher ist die zur Ablesung dienende Kurve nur soweit ausgezogen, als der Keil ohne weiteres ablesbar ist. — Der Nachweis von  $N_2O_3$  geschieht mit m-Phenylendiamin. Mittels des Vergleichskeiles sind 0,5—1 mg  $N_2O_3$  im l. W. ohne weiteres bestimmbar. (Arch. f. Hyg. 74. 176—84. Freiburg i. Br. Hyg. Inst. der Univ.)  
PROSKAUER.

**Julius Donau**, *Weitere Versuche über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen.* In Fortsetzung von Monatshefte f. Chemie 32. 31; C. 1911.



I. 941 wurden einzelne Bestimmungsmethoden der häufiger vorkommenden Elemente auf ihre Anwendbarkeit bei dem neuen Mikrofiltrationsverf. geprüft. — Bei der NERNST'schen *Mikrowage* wurde an Stelle des Gehänges an der Zeigerseite am Ende des Horizontalbalkens ein ca. 0,2 g schweres Glaskügelchen als Gegengewicht angeschmolzen, so daß Zeiger und Balken nunmehr aus einem Stück bestehen. Das zu wägende Filterschälchen wird von einem einzigen, sehr feinen Wollaston-draht getragen, der an einen das Balkenende bildenden Silberdraht angeschmolzen ist. Zwecks Wägung hygroskopischer Substanzen wurde das Gehäuse durch Paraffin-Wachsgemisch abgedichtet; als Trockenmittel dient gebrannter Kalk. In einem solchen Gehäuse läßt sich CaO ohne weiteres offen wägen. — Die l. c. beschriebenen *Filterschälchen* wurden beibehalten, nur wurde der Asbest ein für allemal durch Platinschwamm ersetzt; letzterer hat den Vorteil, daß er besser filtrieren läßt, bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Ndd. leichter möglich macht. Eine nachteilige Wrkg., etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, wurde nicht beobachtet. Die Herst. erfolgt durch wiederholtes Aufsichten, Glühen und Feststampfen von Platinsalmiak und erfolgt sonst ähnlich wie bei den Asbestfiltern.

Zum Lösen, Füllen und Filtrieren dienen nunmehr ca. 1 cm weite, 3—4 cm hohe, am unteren Ende auf eine Länge von 1—1½ cm und eine Weite von ca. 0,1 cm ausgezogene Glas- oder Quarzröhrchen; das untere Ende wird zunächst durch Gummischlauch und Glasstopfen luftdicht verschlossen. Durch Aufsetzen, bezw. Erwärmen und Abkühlen eines geschlossenen Kugelröhrchens auf das obere Ende läßt sich nach Abnahme des Verschlusses am unteren Ende der Austritt von Nd. und Fl. in das Filterschälchen je nach Bedarf bewirken, vermeiden und regeln. — Im experimentellen Teil werden Fällungen und Bestst. von K, NH<sub>4</sub>, Mg, Ba, Sr, Ca, Al, Cr, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, As, Sb, Sn, HNO<sub>3</sub> (Nitron), HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub> beschrieben. Die Resultate der Beleganalysen sind tabellarisch zusammengestellt. (Monathefte f. Chemie 32. 1115—39. 22/12. [12/10.\*] 1911. Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

L. Brandt, *Zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl*. Der im Original beschriebene und abgebildete *Apparat* gewährt eine Kontrolle der Absorption des entweichenden H<sub>2</sub>S. Er besteht aus einem dickwandigen Glaszylinder mit seitlichem Tubus. Zylinder und Tubus sind mit einfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen. Durch den Stopfen der oberen Öffnung führt eine Glasröhre bis nahe zum Boden des Zylinders, die an ihrem oberen Ende mit dem Entwicklungsapp. verbunden wird. In den seitlichen Stopfen wird leichtbeweglich ein V-förmiges, unter einem Winkel von 60—90° gebogenes Röhrchen mittels eines Ansatzstückes eingeführt. Das V-Rohr trägt am anderen kugelförmig erweiterten Ende einen durchbohrten Gummistopfen mit Röhrchen, das durch einen Gummischlauch mit einer ins Freie führenden Rohrleitung verbunden werden kann. In den Zylinder werden 50 ccm, für Roheisen 100 ccm einer Lsg. von 25 g Cadmiumacetat, 25 g Zinkacetat und 18 ccm Essigsäure im Liter eingefüllt und mit W. bis reichlich zur halben Höhe des Zylinders aufgefüllt. Das V-Rohr wird ebenfalls mit der Lsg. beschickt. Die Gase durchstreichen zuerst die im Zylinder, darauf die im V-Rohr enthaltene Lsg., letztere bleibt bei richtigem Arbeiten klar und zeigt so die Vollständigkeit der Absorption an. Starke Schaumbildung durch entweichende KW-stoffe vermeidet man durch Zugabe einiger Tropfen Bzl. Falls die Lsg. im Röhrchen eine Trübung zeigt, läßt man sie durch Aufwärtsdrehen des Röhrchens in den Zylinder fließen. Nach vollständiger Lsg. der Probe wird die maßanalytische Best. direkt im Zylinder vorgenommen. Die ganze Best. erfordert 20—30 Min. Der Vf.



empfiehlt den App. außer zur S-Best. allgemein zu *Absorptionszwecken*. (Stahl u. Eisen 31. 1935—37. 23/11. 1911. Dortmund.) BLOCH.

**M. Siegfried und O. Weidenhaupt**, *Zur Methode Kjeldahls*. Gegenüber einer Angabe von C. A. ANDERSEN (Der Harn usw. von C. NEUBERG, Berlin 1911. S. 530), daß man nach dem Zusatz von Permanganat nicht wieder kochen dürfe, betonen Vf., daß man bei vielen Substanzen, z. B. bei Tryptophan, nach Zusatz von Permanganat erhitzen bezw. kochen muß, damit der Aufschluß vollkommen werde. Man hat den Kolben vom Feuer herunterzunehmen oder die Flamme auszulöschen, Permanganat hinzuzufügen, zu erhitzen bezw. zu kochen, und wenn die Farbe des Permanganats rasch verschwindet, wieder abseits vom Feuer Permanganat hinzuzufügen und zu erhitzen, bezw. zu kochen und eventuell so fort, bis nach 3 Minuten langem Erhitzen die Farbe des Permanganats noch erkennbar ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 238—40. 10/1. 1912. [18/11. 1911.] Leipzig, Chem. Abteil. des physiol. Inst. der Univ.) KEMPE.

**Eilh. Alfred Mitscherlich, K. Celichowski und Herm. Fischer**, *Eine quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kalium*. (Vgl. Landw. Jahrb. 36. 326; C. 1907. II. 841.) Das Verf. besteht darin, daß das K als *Kaliumkobaltnitrit* abgeschieden und durch Titration des Nitrits mit Kaliumpermanganat bestimmt wird. Vf. wenden ihr Verf. bei Unters. von Bodenextrakten an und arbeiten folgendermaßen: 250 ccm der Bodenlsg. werden nach Zusatz von ca. 5 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  und 5 Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) auf ca. 20 ccm eingeengt und in einer Platin- oder Quarzglasschale zur Trockene gedampft. Nach Zerstörung der organischen Substanz durch kurzes Glühen wird der Glührückstand mit 1 Tropfen konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. und einigen ccm w. W. aufgenommen und wieder zur Trockene gebracht. Dann wird bis zum Schmelzen des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geglüht und nach dem Erkalten der Glührückstand mit verd.  $\text{HNO}_3$  annähernd neutralisiert. Ein Überschuß von Säure wird durch Abdampfen bis zur Trockene beseitigt. Der Rückstand wird mit 5 ccm h. W. aufgenommen u. mit 3 ccm einer 10%ig. Kobaltchloridlsg. und 5 ccm einer 10%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt. Diese Lsg. bringt man unter häufigem Umschwenken bei 80—90° in 2—3 Stdn. zur Trockene. Der Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten mit 3 ccm einer 10%ig. Essigsäure versetzt u. das überschüssige Natriumkobaltnitrit gel. Dann wird mit ca. 10 ccm W. verd. und der ungel. Rückstand durch einen Porzellantiegel, dessen Boden mit gehärtetem Filtrierpapier bedeckt ist, an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert und mit wenig (ca.  $6 \times 3$  ccm) einer 2,5%ig.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ausgewaschen. In einem Becherglas werden die dem Nd. etwa entsprechenden Mengen  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. mit 100 ccm W. bis fast zum Sieden im Wasserbade erhitzt, der Goochtielgel nebst Inhalt hineingelegt u. unter häufigem Umschwenken oxydiert. Sobald sich Braunstein abscheidet, gibt man tropfenweise ca. 2,5 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu. Ist der gelbe Nd. vollkommen gel., so nimmt man das Becherglas vom Wasserbade, gibt einen Überschuß von  $\frac{1}{50}$ -n. Oxalsäure hinzu u. titriert mit der  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bis zum Umschlage. 1 ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. entspricht 0,0001571 g  $\text{K}_2\text{O}$ . — Da diese Methode nicht nur für geringe Mengen wesentlich genauer ist als die Platinmethode und auch einfacher, so dürfte sie sich auch für Massenanalysen, z. B. von Düngemitteln, empfehlen. (Landw. Vers.-Stat. 76. 139—55. 16/12. 1911. Königsberg i. Pr. Landw. Inst. d. Univ. Abteil. f. Pflanzenbau.) KEMPE.

**K. Voigt**, *Schnellmethode für Zinkbestimmung*. Der Einwand HASSREIDTERS (S. 528) gegen das Verf. des Vfs. ist hinfällig. Das Verf. genügt allen Ansprüchen an Genauigkeit. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 205—6. 2/2. [8/1.] Hannover.) RÜHLE.



Paul Slawik, *Rasche Methode zur Bestimmung des Mangans im Ferrowolfram*. Das Anschließen der Legierung geschieht durch Schmelzen von 1 g der feingepulverten Substanz mit 10 g Natriumsuperoxyd während 2—3 Min. bei schwacher Rotglut. Die erkaltete M. wird in W. gel., mit HCl in größerem Überschusse versetzt und 15—20 Min. gekocht. Dann wird ZnO in geringem Überschusse hinzugefügt, aufgekocht und wie üblich mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. (Chem.-Ztg. 36. 106. 27/1. Bismarckhütte.) RÜHLE.

A. Chwala und E. Colle, *Über die Methoden zur Analyse von höheren Oxyden des Bleies und einige Reaktionen der Bleisalze*. Vergleichende Best. des Gehaltes von Mennige nach den verschiedensten Methoden. Vff. geben der Methode LUX (Ztschr. f. anal. Ch. 19. 153) mit  $\frac{1}{1}$ -n.  $\text{HNO}_3$  und  $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure vor den jodometrischen den Vorzug. Die Arbeit bringt in zahlreichen Tabellen eine Menge von Analysendaten, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. (Gazz. chim. ital. 41. II. 551—79. 25/1. [27/5. 1911]. Mailand, Chem. pharm. Fabrik CARLO ERBA.) GRIMME.

A. Cavazzi, *Über die quantitative Bestimmung des Kupfers in käuflichem Sulfat mit Alkalihypophosphiten*. Neuere Veröffentlichungen geben Anlaß, auf seine 1902 in den Rend. della R. Accad. di Scienze di Bologna veröffentlichte Methode zur Best. des Kupfers in Handelsulfat etc. hinzuweisen, die in der Literatur nicht beachtet worden ist. Das Verf. verdient aber wegen seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit vor anderen Gewichtsmethoden und auch vor dem elektrolytischen Verf. den Vorzug. Erforderlich sind: A. eine Lsg. von 10 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 100 g W., B. eine Lsg. von Natriumhypophosphit, von der je 10 cem 4 g dieses Salzes enthalten, C. eine verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enthaltend 5 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 95 W. Zur Best. löst man 2 g des gepulverten Handelssulfats in etwa 5 cem sd. W., filtriert, wenn nötig, wäscht mehrmals mit 20 cem W., bringt das Filtrat auf 25 cem und fügt zur Lsg. 12 Tropfen der Lsg. C, dann 10 cem der Lsg. B. und erhitzt das Gefäß bedeckt 20 Min., nachdem die Rk. begonnen (Auftreten einer aschgrauen Färbung), unter Umrühren auf dem sd. Wasserbade. Man läßt dann, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, mittels einer Bürette, zunächst nicht zu langsam, die Lsg. A. zuzießen, bis zum Aufhören der  $\text{CO}_2$ -Entw., wobei die überstehende Fl. klar bleiben muß. Andernfalls, bei Ggw. von  $\text{FeCO}_3$  oder  $\text{ZnCO}_3$ , setzt man lieber eine neue Probe an. Nach weiterem Erhitzen (20 Min.) filtriert man, wäscht das Cu zuerst durch Dekantieren auf dem Filter, dann mit sd. W. u. endlich 3—4-mal mit absol. A. Darauf trocknet man bei  $100^\circ$ , bringt die Probe zugleich mit der Asche des für sich verbrannten Filters in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr und erhitzt auf Rotglut, wobei man einen Strom von reinem, trockenem H oder von Leuchtgas durchstreichen läßt. Nach kurzem Erhitzen, das zum Vertreiben des etwa absorbierten Sauerstoffs genügt, läßt man im selben Gasstrom erkalten und wägt. Das Verf. ist auch bei Ggw. von Ca-, Mg-, Al-, Co- u. Ni-Sulfaten wie auch bei Ggw. von  $\text{ZnSO}_4$  u.  $\text{FeSO}_4$ , genau, liefert aber etwas höhere Werte bei Ggw. größerer Mengen von Arsen. Chloride oder Nitrate führt man zweckmäßig in das  $\text{CuSO}_4$  über. (Gazz. chim. ital. 41. II. 374—78. S/11. [3/6.] 1911.) ROTH-Cöthen.

Robert J. Carney, *Zwei neue und sehr genaue Nachweise mittels Tetramethyldiaminodiphenylmethan*. TRILLAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1205; C. 1903. II. 68) hat zuerst das Tetramethyldiaminodiphenylmethan zum Nachweis von Spuren von Blei und Mangan benutzt. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet zum Nachweis und zur Best. von Gold und Ammoniak. Die benutzte Lsg. der „Tetra-Base“ wird



durch Auflösung von 2,5 g der Base in 10 ccm Citronensäurelsg. (1 : 1) hergestellt, die Lsg. wird dann auf 500 ccm aufgefüllt.

25	ccm,	0,0005	g	Gold	enthaltend,	geben	eine	sehr	feine	Purpurfärbung
5	"	0,0001	"	"	"	"	"	"	"	gute blaue Farbe
1	"	0,00002	"	"	"	"	"	"	"	ein gleichmäßig sichtbares Lichtblau
0,5	"	0,00001	"	"	"	"	"	"	"	kaum sichtbares Lichtblau.

Der Endpunkt der Goldbest. ist bei 0,01 mg per 50 ccm erreicht. — *Ammoniak* gibt mit des Base eine tief Purpurfärbung, 0,02 mg  $\text{NH}_3$  sind noch nachweisbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 32—35. Jan. 1912. [16/11. 1911.] Ann. Arbor, Mich. Chem. Lab. Univ. of Michigan.) STEINHORST.

**Wilhelm Sailer**, *Nachweis von Methylalkohol*. Man löst 0,5 g Na-Salicylat in 1 g des fraglichen A. und läßt viermal in Zwischenräumen von einer Minute je 5 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zufließen. Nach  $\frac{3}{4}$ —1 Minute tritt bei Ggw. von Methylalkohol der charakteristische Geruch des Salicylsäuremethylesters auf. Gibt man zu der Mischung noch eine Anreicherung von 0,4 g CaO mit 2 ccm Natronlauge, so macht sich nach einer Minute ein erneuter und verschärfter, mehr dem Phenylmethylläther ähnlicher Geruch bemerkbar. — Es empfiehlt sich, gleichzeitig einen Kontrollvers. mit reinem A. anzustellen. (Pharmaz. Ztg. 57. 93. 3/2. Hamburg.)

DÜSTERBEHN.

**Henri Agulhon** und **Pierre Thomas**, *Farbenreaktionen verschiedener Aminokörper in Gegenwart von Mineralsäuren und Kaliundichromat*. (Vgl. AGULHON, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 881; C. 1911. II. 1554.) 1. Dichromatschwefelsäure. Das Reagens ist ein Gemisch von 3 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 5 Tropfen einer 2 $\frac{1}{2}$ %ig.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. Man trägt in dasselbe ein Kryställchen, bezw. einen Tropfen der fraglichen Substanz ein und erhitzt die M. 5 Minuten im sd. Wasserbade. Eine hellgrüne Farbe tritt auf bei: Diäthylamin, Triäthylamin, n-Amylamin, Isoamylamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Glykokollanhydrid,  $\beta$ -Alanin, Butyrylalanin, n-Aminovaleriansäure, n-Aminocapronsäure, natürlichem, opt. akt. Leucin, synth. rac. Leucin, Arginin, Histidin, Lysin, Prolin, Cystin, Glucosamin, Guanin, Xanthin, Harnsäure, Theobromin, Kaffein, Dialursäure, Alloxanthin, Allantoin, Kreatin, Kreatinin, Pyridin, Piperidin. Harnsäure, Theobromin, Kaffein, Dialursäure u. Alloxanthin geben bereits in der Kälte die erwähnte grüne Färbung. Von den aromatischen Aminokörpern geben Phenylglykokoll, Phenylalanin, Tyrosin, Phenylmethylamin, Phenyläthylamin, Benzoylglykokoll, Benzoylalanin und Tryptophan eine olivgrüne, m-Aminophenol, Benzoyltyrosin, Adrenalin, p-Oxyphenylmethylamin, p-Oxyphenyläthylamin, Benzoylphenylalanin u. Pyrrol eine braune Färbung. — Anilin gibt in der Kälte eine rote, in der Hitze braun werdende Färbung, die 3 Toluidine färben sich in der Kälte grün, in der Hitze rotbraun, bezw. (beim o-Toluidin) johannisbeerrot. — Aus den obigen Beobachtungen kann man folgern, daß die Oxydierbarkeit der Aminokörper eine Funktion des Kohlenstoffexponenten im Mol. ohne Rücksicht auf die Anzahl der Kohlenstoffgruppen ist, daß die Ggw. einer  $\text{NH}_2$ -COOH-Gruppe (in  $\alpha$ -Stellung) im Mol. dieses gegen das Oxydationsmittel stabilisiert, daß die Ggw. eines Benzolringes sich durch eine olivgrüne oder braune Färbung zu erkennen gibt. — Keine Farbenrk. zeigen: Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Äthylamin, Äthyldiamin, Glykokoll, Sarkosin, Alanin, Betain, Aspartertsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Glutamin, Adenin, Hypoxanthin, Harnstoff, Parabansäure, Biuret, Guanidin und Taurin.

2. Dichromatsalpetersäure. Das Reagens besteht aus einer Lsg. von 0,5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 100 ccm  $\text{HNO}_3$  von 36° Bé., von der 3 ccm für die Probe verwendet werden. In der Kälte gibt nur Glucosamin eine blaue Färbung, während



nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 100° Isoamylamin, Tyrosin, Benzoyltyrosin, Dijodtyrosin, p-Oxyphenylmethyl-n-äthylamin, Cystin, Dialursäure und Alloxanthin Grünfärbung hervorrufen. Die gleiche Färbung tritt, aber langsamer, auch beim Sarkosin, der Hippursäure und Phenyläthylamin auf, während Phenylmethylamin keine Farbenrk. gibt. Beim Erkalten geht die grüne Färbung mehr oder weniger rasch in Blau über. Pyrrol gibt die gleiche braune Färbung wie mit dem  $K_2Cr_2O_7$ - $H_2SO_4$ -Reagens. — m-Aminophenol ruft in der Kälte, Adrenalin bei 100° eine braunrote Färbung hervor. Das Gleiche gilt für die gewöhnlichen Phenole u. die o- und m-Diphenole, während die p-Diphenole eine Grünfärbung hervorrufen. Anilin u. die 3 Toluidine geben wechselnde Färbungen, je nach der angewandten Menge Substanz. — Von den gewöhnlichen SS. ohne Aminogruppe geben erst diejenigen von  $C_5$  ab bei 100° eine Grünfärbung. Das natürliche und synthetische Leucin sind dem Reagens gegenüber indifferent, während Dialursäure und Alloxanthin eine positive Rk. geben.

Die hauptsächlichsten Ureide und Purinkörper lassen sich in folgende Gruppen einteilen. Keine Rk. mit den beiden Reagenzien geben: Adenin, Hypoxanthin, Parabansäure. Mit Dichromatschwefelsäure reagieren in der Kälte und Hitze, mit Dichromatsalpetersäure aber nicht: Harnsäure, Theobromin, Kaffein und Alloxan. Nur mit dem Dichromatschwefelsäurereagens in der Hitze reagieren: Xanthin, Guanin, Allantoin. Mit dem Dichromatschwefelsäurereagens färben sich in der Kälte u. Hitze, mit dem Dichromatsalpetersäurereagens nur in der Hitze: Dialursäure, Alloxanthin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 69—73. 20/1.) DÜSTERB.

**E. Rupp**, *Notiz zur Prüfung von Benzaldehyd auf Chlorverbindungen*. (Vgl. G. HERZOG, S. 286.) Vf. empfiehlt, den Benzaldehyd mit Hilfe des Kupferoxydstäbchens auf Chlor zu prüfen. Am besten verwendet man einen  $\frac{1}{2}$  cm breiten Streifen von Kupferdrahtnetz (Maschenweite 1 mm), dessen eines Ende zu einem stark erbsendicken Röllchen eingerollt wird. (Apoth.-Ztg. 27. 92. 3/2.) DÜSTERB.

**Emile Saillard**, *Die Inversion nach Clerget*. Die Best. des Zuckers in Melassen nach CLERGET kann nach dem französischen und deutschen Verf. geschehen. Nach ersterem werden 16,29 g (französisches Normalgewicht) Melasse in wss. Lsg. mit 10 ccm basischessigsäurem Blei (Bleieisig) von 30° Bé. gefüllt u. auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm HCl von 22—23° Bé. versetzt und im Wasserbade 10—12 Min. auf 67—70° erhitzt. Nach dem deutschen Verf. CLERGET-HERZFELD wird das halbe deutsche Normalgewicht (13 g) Melasse abgewogen, auf 75 ccm mit W. aufgefüllt u. 5 ccm HCl von 38% zugefügt. Darauf wird 5 Min. in einem Wasserbade auf 68—70° erhitzt. Die Fällung mit Bleieisig findet hier nicht vor der Inversion statt. Die beiden Verf. weichen also hinsichtlich der Konzentration der Zuckerslg., der Menge der vorhandenen S. und der Art der Ausführung voneinander ab. Infolgedessen sind auch die Inversionskoeffizienten verschieden (der französische: 144, der deutsche: 142,66), ebenso wie die in beiden Ländern gebräuchlichen Saccharimeter. Diese Umstände sind in der französischen Zuckerindustrie u. den daran beteiligten Kreisen in der Zeit von 1889—1907 übersehen worden und haben somit zu Irrtümern Anlaß gegeben, auf die Vf. in verschiedenen Arbeiten hingewiesen hat. Auf das Verf. von LINDET (C. r. d. l'Acad. des sciences 1889) wird kurz verwiesen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 1—3. 14/1. 1912. [Dez. 1911.] Paris. Lab. du Syndicat des Fabricants de Sucre.)

RÜHE.

**Eduard Kohn**, *Beiträge zur Mehlintersuchung*. Bei der mkr. Unters. von Mehlen benutzt Vf. folgende Methode, die es gestattet, gleichzeitig auf Haare und auf Kleibestandteile zu prüfen.  $\frac{1}{2}$  g Mehl wird mit 10 ccm Ä. durchgeschüttelt



u. in eine flache Porzellanschale geschüttet. Die Haare sind von der Ätheroberfläche leicht zu isolieren, die immer etwas gefärbten Kleien, Unkräuter etc. heben sich von dem weißen Schalenboden ab und lassen sich nach dem Verdunsten des Ä. zur mkr. Prüfung leicht herausheben. — Ein Gemisch verschiedener Mehlsorten, bezw. Stärkesorten kann durch Einw. von Diastase bei Ggw. von wenig HCl durch Best. der D. oder besser des Zuckergehaltes in dem Filtrat des Reaktionsgemisches in einer bestimmten Zeit erkannt werden. Die erhaltenen Zahlen sind unter den festgestellten Bedingungen am größten für Roggenmehl, am kleinsten für Bohnenmehl, für Weizenmehl größer als für Gerstenmehl. Bei Gemischen bewegen sich die Zahlen zwischen den Grenzwerten. (Chem.-Ztg. 36. 121—23. 1/2.) JUNG.

C. Beger, *Zur Anwendung der Acidbutyrometrie bei Buttermilch*. Zu der Besprechung von SIEGFELD u. KERSTEN (Molkereizeitung 1910. 903) über die Schwierigkeiten, die sich der acidbutyrometrischen Fettbest. der Buttermilch entgegenstellen, verweist Vf. auf seinen früheren Vorschlag (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 6; C. 1906. I. 602) der Verwendung von *Formalin*, das auch bei Buttermilch der Pffropfenbildung entgegenwirkt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 39—40. 15/1. Hohenheim. Kgl. Württ. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Franz Michel, *Über die Verschärfung des forensisch-chemischen Blutnachweises mittels Pyridin*. (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. 35. 471 u. 996; C. 1911. I. 1765 u. II. 1380.) Die von v. FÜRTH (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1625; C. 1911. II. 1180) empfohlene kombinierte Rk. ist für Blut in hohem Grade spezifisch und frei von allen in Betracht kommenden Fehlerquellen. Vf. geht näher auf die Rk. und ihre Ausführung, sowie die Vorbereitung der Substanz für die Rk. ein. Sowie die Malachitprobe werden auch die Guajac- und die Benzidinprobe und andere neutral oder sauer anwendbare Blutreagenzien durch den Zusatz von *Pyridin* günstig beeinflusst, während die alkal. Proben, wie die MEYERSche und die FLEIGSche, dadurch nicht empfindlicher werden. (Chem.-Ztg. 36. 93—94. 25/1. 105—6. 27/1. Luxemburg.) RÜHLE.

Max Reich, *Neuer Nachweis von Blut*. Man löst eingetrocknetes Blut durch mehrstündiges Kochen in Aceton, das 10% HCl enthält, macht mit  $\text{NH}_3$  alkal. und filtriert. Die in der Durchsicht rote Lsg. erhält nach 1—2 Wochen eine grüne Fluorescenz. Beim Eindampfen der Lsg. hinterbleibt eine rotbraune Masse, die durch Lösen in 96%ig. A. und Ausfällen eines weißen Körpers mit Ä. gereinigt wurde. Das Filtrat hinterläßt einen rotbraunen Rückstand, der in Isobutylalkohol sich mit rotbrauner Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löst. Die Rk. kann zum Nachweis von Blut verwendet werden. (Chem.-Ztg. 36. 138. 3/2.) ALEFELD.

V. Pasquero und A. Cappa, *Die Gegenwart von Furfurol als ein Zeichen einer Fälschung bei einigen alkoholischen Gärungsgetränken*. PASQUERO u. CAVAGNARI haben bereits 1909 (Atti della Soc. Lig. di Scienze Naturali 20) zeigen können, daß das bei der direkten Dest. des Weines infolge der Einw. der Wärme und von SS. auf die im Wein enthaltenen Kohlenhydrate entstehende Furfurol sich nicht mehr findet, wenn man die Dest. des Weines nach seiner vorherigen Neutralisation mit  $\text{MgCO}_3$ -Brei vornimmt. Destilliert man einen mit Caramel versetzten Weißwein nach vorheriger Neutralisierung, so erscheint nur das im Caramel vorhandene Furfurol im Destillat. Hierauf gründen Vff. nun ein Verf., um besonders in Bier, Weiß- und Rotwein Zusätze von Caramel oder auch von (durch Furfurol verunreinigtem) A. nachzuweisen oder wenigstens schnell zu erkennen, daß es sich um ein anormales Getränk handelt. Vff. verfahren dabei in der Weise, daß sie vor der Dest. das Getränk (Bier wird vorher zwecks Vertreibung der  $\text{CO}_2$ , häufig



geschüttelt) mit einem Brei von  $MgCO_3$  mit destilliertem W. neutralisieren und schwach alkal. machen. In den Destillaten (75 ccm aus je 100 ccm der Probe) bestimmt man den Alkoholgrad nach Auffüllen auf 100 ccm; man prüft dann 20 ccm des Destillats nach Zusatz von 2 ccm von Furfurol freiem Eg. und 5 Tropfen farblosem Anilinacetat, nachdem man nach dem Durchschütteln 15 Min. hat stehen lassen, auf Furfurol. Die bisherigen Verss. an 15 verschiedenen Biersorten, sechzehn Weiß- und 17 Rotweinen verschiedener Herkunft ergaben die Zuverlässigkeit des Verf., ein anormales Verhalten der untersuchten Getränke schnell und sicher zu erkennen. (Gazz. chim. ital. 41. II. 349—57. 8/11. 1911. [Dezember 1910.] Genua. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**W. Boer**, *Über quantitative Bestimmung des anthrakotischen Lungenpigments*. Das Verf. beruht darauf, daß Lungenstücke von bestimmtem Volumen u. Gewichte in abgemessener Antiforminlsg. gel. und das abzentrifugierte Sediment, durch A- und Ä.-Behandlung wasserfrei gemacht, mit einem Öläthergemisch verrieben wird. Das so erhaltene Pigment wurde dann in ähnlicher Weise calorimetrisch bestimmt, wie LIEFMANN (Habilitationsschrift, Halle 1907) dies für den Nachweis von Ruß in der Luft tat. Es wurde eine Vergleichsskala hergestellt, indem eine bestimmte Menge reinsten, bei  $100^\circ$  getrockneten und geglühten Naphthalinrußes gewogen und mit einem Öläthergemisch in einem Mörser verrieben wurde. Die Verdünnungen wurden so hergestellt, daß je 5 ccm des Gemisches 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 u. 0,5 mg Ruß enthielten. Die durch den suspendierten Ruß mehr oder weniger schwarz gefärbten Gemische wurden in graduierten, 1 cm weiten und mit Glasstöpsel versehenen Colorimeterröhren aufbewahrt. Die Farbenunterschiede der einzelnen Gemische sind sehr deutlich; geringere Mengen wie 0,05 mg Ruß kann man noch nachweisen, indem man die Flüssigkeitsmenge, die man zur Suspension verwendet, verringert.

Einfacher noch gestaltet sich das Verf., wenn man zur Suspension des Naphthalinrußes und des auf die oben geschilderte Weise erhaltenen Sediments eine 25%ige NaCl-Lsg. verwendet, die auch eine sehr feine Suspension des Rußes ermöglicht; man kann dann das Sediment direkt in der NaCl-Lsg. verreiben, ohne es vorher wasserfrei zu machen.

Von den Ergebnissen sei erwähnt, daß mit zunehmendem Alter die Menge des Kohlepigments bedeutend zunimmt, und daß das Lungengewebe erwachsener Frauen ohne Beruf viel weniger Kohlepigment enthält, wie dasjenige erwachsener Männer. Die Rußmenge in den Oberlappen ist regelmäßig eine größere, wie in den Unterlappen. (Arch f. Hyg. 74. 73—80. Berlin. Rudolf Virchow-Krankenh.) PROSKAUER.

**E. Kohn-Abrest**, *Verfahren zur Extraktion und Bestimmung der Alkaloide in den Sirupen und zuckerhaltigen Flüssigkeiten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung daß beim Schütteln einer wss.-alkoh. Zuckerlsg. mit  $K_2CO_3$  dieses Salz den A. entwässert und den Zucker auf sich niederschlägt, während der in konz. wss.  $K_2CO_3$ -Lsgg. unl. A. sich abtrennt u. nach oben steigt. — Man versetzt die betreffende Fl. mit etwa dem gleichen Gewicht  $K_2CO_3$  u. dem vierfachen Vol. absol. A., schüttelt wiederholt kräftig durch, läßt 12 Stdn. stehen, gießt den A. ab und bestimmt das gel. Alkaloid in üblicher Weise. Bei konz. Sirupen (D. über 1,20) nimmt man besser 95%ig. A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 73—75. 20/1.)

DÜSTERBEHN.

**Aufrecht**, *Über die quantitative Bestimmung von Kawaharz in Gemischen mit Sandelöl*. Das vom Vf. aus getrockneter Kawawurzel durch Extraktion mit absol. A. u. Behandeln des alkoh. Extraktes mit Ä. gewonnene, in Ä. l. Kawaharz (Ausbeute: 5,70%) stellte eine bräunlichgrüne, zähflüssige M. von angenehm aromatischem Geruch dar, welche auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit



hervorrief u. bei der trocknen Dest. ein gelbes, aromatisch riechendes, brennend scharf schmeckendes Öl lieferte. Das Harz war l. in A., Holzgeist, Bzl., Chlf., Eg., fetten und äth. Ölen, swl. in PAe. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge trat nahezu völlige Verseifung ein; Unverseifbares 4,60%. In dem selbstdargestellten Kawaharz befanden sich 5,05% in PAe. l. Stoffe, 91,50% Harz, 3,30% Extraktivstoffe, 0,06% Asche u. Spuren von äth. Öl. — Zur Best. des Kawaharzes in Gemischen mit Sandelöl verseift man 2–3 g der M. mit 50 ccm alkoh. Kalilauge, entfernt den A., löst den Rückstand in h. W., säuert die Lsg. mit 5 ccm verd.  $H_2SO_4$  an. unterwirft die Fl. unter vermindertem Druck der Dest. durch überhitzten Wasserdampf und bringt die zurückbleibenden Harzsäuren in üblicher Weise zur Wägung. Das Verf. ist auf 1,5% genau. (Pharmaz. Ztg. 57. 92–93. 3/2. Berlin.)

DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

**Hugo Mastbaum**, *Gefährdung eines Dampfertransportes durch Schwefelkies*. Der Vf. berichtet über eine Dampferhavarie, die dadurch entstanden war, daß eine anscheinend trockene Ladung Schwefelkies unterwegs in einen breiigen Zustand übergegangen war u. in diesem Zustand sämtliche Bewegungen des Schiffes mitmachte. An einzelnen Stellen der Ladung hatten sich Lachen einer stark schwefelsauren Fl. gebildet. Die Ursache mußte in einem zu hohen Wassergehalt der Erzladung gesucht werden. (Chem.-Ztg. 36. 30–31. 9/1. Lissabon.) BLOCH.

**L. Schwarz und Aumann**, *Weitere Mitteilung über die Behandlung von Trinkwasser mit ultravioletten Strahlen*. Vf. setzten ihre Verss. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 1; C. 1911. II. 1363) mit dem App. Type B2 der Westinghouse Cooper Hewitt Gesellschaft fort. Sie konnten damit bei Benutzung eines nicht sehr keimhaltigen klaren W. (bis zu 2000 Keimen i. ccm), ein fehlerloses Funktionieren des Brenners vorausgesetzt, ein bakteriologisch einwandfreies Trinkwasser in einer Menge von 600 l pro Std. gewinnen. Die Kosten für Anlage und Betrieb lassen den App. als für die Praxis nur unter ganz besonderen Umständen anwendbar erscheinen. Es ist Sache der Technik, geeignete, einwandfrei funktionierende Brenner für ultraviolettes Licht herzustellen. Bei Wasserversorgungsanlagen mit Verwendung ultravioletten Lichtes sind automatisch wirkende Ventile anzubringen, die einen Abfluß nicht vollkommen bestrahlten W. sicher verhindern, da man mit einem Verlöschen der Lichtquelle infolge Versagens des elektrischen Stromes oder aus anderen, noch nicht näher aufgeklärten Ursachen zu rechnen hat. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 68–91. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Henry B. Lake**, *Die „Luminator“-Behandlung von Wasser*. Das in der Abhandlung: „Eine neue Behandlung von Wasser mittels Aluminiumplatten zur Vermeidung des Entstehens von Kesselstein in Dampfkesseln ohne Verwendung von Chemikalien“ (vgl. T. R. DUGGAN, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 933) besprochene Verf. scheint nach dem Ausfall der Verss. des Vfs. von wenig Wert zu sein. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 57–60. 31/1. 1912. [20/12.\* 1911.]) RÜHLE.

**Josef Pardeller**, *Die Feinsoda*. Unter Feinsoda versteht man wasserhaltiges kohlen-saures Natrium in Form eines feinen Krystallmehls der Zus.  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , das gegenüber der großstückigen Krystallsoda infolge seiner Handlichkeit und leichten Dosierbarkeit gewisse praktische Vorteile bietet. Die Herst. dieser Feinsoda aus calcinierter Soda oder Ammoniaksoda kann auch in kleineren Be-



trieben mit Vorteil geschehen. Vf. beschreibt hierfür einige Methoden. (Seifensieder-Ztg. 39. 49—51. 17/1. Innsbruck.) ROTH-Cöthen.

N. Cherceffsky und J. Malarski, *Der englische Kaolin und seine Verwendungsarten*. Nach einem kurzen geschichtlichen Rückblick über die Entdeckung des Kaolins u. seine Verarbeitung bespricht Vf. zusammenfassend die geologischen Verhältnisse, die zur B. des Kaolins beitragen, u. unter besonderer Berücksichtigung des englischen V. (in Cormvallis) die Art des V. und der Gewinnung an Hand von Abbildungen, der chemischen Zus. und der Verwendung in der keramischen Industrie, der Papierfabrikation u. bei der Herst. des Ultramarins. Die mittlere Zus. englischen Kaolins ist (%):  $\text{SiO}_2$  46,32,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,74,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,27,  $\text{CaO}$  0,36,  $\text{MgO}$  0,44,  $\text{H}_2\text{O}$  12,67, Verlust 0,20. (Rev. générale de Chimie pure et appl. 15. 3 bis 11. 14/1. 31—36. 28/1. Lab. CHERCHEFFSKY.) RÜHLE.

Bernhard Neumann, *Eisenhüttenwesen*. Bericht über technische Fortschritte im Jahre 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2451—59. 29/12. [27/11.] 1911. Darmstadt.) LÖHN.

Erik Liebreich und Fritz Spitzer, *Über den Einfluß von Anstrichen auf das Rosten des Eisens*. Über den Einfluß von Farbanstrichen auf das Rosten des unter dem Anstrich befindlichen Eisens liegen in der Literatur abweichende Angaben vor. Zu weiteren Unterss. dieser Frage setzen die Vff. blankes Eisen, welches mit ein- oder mehrfachen Anstrichen von Leinöl mit verschiedenen anorganischen Farbstoffen versetzt war, der Einw. von Wasserdampf aus. Das Resultat war bei allen Farben dasselbe: Das Eisen unter dem einmaligen Anstrich war blank, unter dem zweimaligen partiell gerostet, unter dem drei- und viermaligen noch stärker. Nur eine einzige patentierte Rostschutzfarbe erwies sich als schützend; ihr Prinzip besteht darin, daß sie bei eindringender Feuchtigkeit Alkali abspaltet. Außerdem wurden Potentialmessungen zwischen blankem und angestrichenem Eisen in Kochsalzlgg. ausgeführt. Stets wurden Potentialdifferenzen nachgewiesen, deren Vorzeichen und Größe jedoch recht erheblichen Schwankungen unterworfen waren. Diese Tatsache genügt jedoch noch nicht zur Erklärung der Versuchsergebnisse, vielmehr sind noch weitere Unterss. abzuwarten. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 94 bis 99. 1/2. 1912. [30/8. 19/11.] Chem. Lab. d. Techn. Mittelschule d. Stadt Berlin.) SACKUR.

Edmund O. von Lippmann, *Rübenzuckerfabrikation*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 145—47. 6/2. 165—66. 10/2.) BLOCH.

F. Schönfeld und W. Hirt, *Die Änderung des Säuregehaltes in ihrer Rückwirkung auf die Haltbarkeit des Bieres*. II. Die in der I. Mitteilung (vgl. Wehschr. f. Brauerei 28. 467; C. 1911. II. 1837) erhaltenen Resultate wurden von den Vff. an einem größeren Material nachgeprüft u., so weit es sich um Verss. bei Zimmer-temp. handelt, bestätigt. Für die Haltbarkeit (Unveränderlichkeit) jedes Bieres besteht ein Säureoptimum, wenn das Bier bei Zimmertemp. aufbewahrt und einen nachträglichen Zusatz von S. erhält. Bewahrt man aber das Bier in der Kälte (bei Lagerkellertemp.) auf, so bewirkt eine Erhöhung des Säuregehaltes, daß sich die Biere eher trüben als die Originalbiere. Eine Verminderung der S. hat nicht diese Wrkg., weil bei der niederen Temp. das Wachstum der Organismen nur unbedeutend ist. — Vff. beobachteten noch die Wrkg. von S. u. Lauge auf pasteurisiertes Bier. Es zeigte sich, daß die im Bier vorhandenen Organismen durch Pasteurisation bei 65 u. 70° nicht völlig abgetötet, sondern nur so weit geschwächt werden, daß sie auf dem im Biere gegebenen normalen Nährboden nicht mehr wachsen können, sich aber zu erholen u. zu entwickeln vermögen, wenn der Nähr-



boden durch starken Laugezusatz wesentlich geändert wird. (Wechschr. f. Brauerei 28. 617—18. 23/12. 649—57. 30/12. 1911.)

KEMPE.

E. Orlow, *Über die Zusammensetzung des Leinöls und die Verteilung des Sauerstoffs in austrocknenden Schichten des Leinöls*. 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 658; C. 1910. II. 1529.) Die Oxydation des Leinöls durch den Luftsauerstoff, läßt sich mathematisch durch eine Gleichung zweiter Ordnung wiedergeben, was mit den Verss. GENTHES (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 2087; C. 1907. I. 594) übereinstimmt, jedoch wird gezeigt, daß, wenn die auf einer Glasplatte von 100—108 qcm aufgetragene Leinölschicht 0,1—0,15 g beträgt (Temp. 16—20°), die aufgenommene Sauerstoffmenge 15—16% ist, wenn auch das „Abkleben“ der Schicht schon bei 12% stattfindet. Dies bedeutet, daß die Sauerstoffaufnahme auch dann noch erfolgt, wenn die Schicht fest geworden ist. Das „Abkleben“ geschieht bei derjenigen Sauerstoffaufnahme, welche der Jodzahl des Leinöls entspricht. Die abweichenden Resultate FOKINS (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 276; C. 1908. II. 1995), welcher den Prozeß als nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung verlaufend annimmt, werden durch den falsch bestimmten Endwert der Oxydation erklärt. Bei der Oxydation des Leinöls in Ggw. eines Kobaltsikkativs, dessen Menge 2, 4 oder 7% betragen kann, ist die aufgenommene O-Menge annähernd dieselbe, die Dicke der aufgetragenen Schicht ist nicht gleichgültig für die Gewichtszunahme. Vf. unterscheidet bei der Leinöloxydation zwei gleichzeitig verlaufende Prozesse: einen physikalischen und einen chemischen. Der in die Schicht hereindiffundierende Sauerstoff verteilt sich in derselben nach einem bestimmten Gesetz und lagert sich nunmehr an die Doppelbindungen an. Für die

Diffusion des Sauerstoffes von Schicht zu Schicht wird der Ausdruck  $\frac{S}{L} = \frac{n}{1-n}$  abgeleitet, worin  $S$  die der Jodzahl entsprechende,  $L$  die in Summa aufgenommene Sauerstoffmenge, und  $n$  einen Diffusionsfaktor bedeuten. Dieser letztere wird unter der Annahme berechnet, daß die Diffusion nach dem Gesetz:  $n \cdot n^2 \cdot n^3 \dots n^n$ ;  $n < 1$  erfolgt.  $n$  stellt den Mittelwert für das Verhältnisse der in das Leinöl herein- u. herausdiffundierenden Sauerstoffmoleküle dar. Im Idealfalle ist für das Leinöl  $n = \frac{2}{3}$ , und dies wird als „volle Diffusionsverteilung“ bezeichnet. Die Oxydation des Leinöls findet bei dickeren Schichten nur in der Oberflächenschicht statt. Der chemische Prozeß verläuft parallel dem physikalischen und läßt sich als ein Vorgang zweiter Ordnung darstellen, bis zu einer Sauerstoffaufnahme von 12%. Die weitere Oxydationsgleichung kann durch die Differenzialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - fx)(B + fx)$$

wiedergegeben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1509—24. 29/12. [6/9.] 1911. Charkow. Technologisches Inst.)

FISCHER.

W. G. Schaposchnikow, *Zur Theorie des Färbevorgangs*. Vf. stellt sich die Aufgabe, den Färbevorgang mit substantiven Farbstoffen zu untersuchen, derselbe zeichnet sich durch seine Einfachheit aus und kann im Laboratorium, am ähnlichsten dem in der Technik ausgeführten, reproduziert werden. In dieser ersten Unters. wird die Farbflotte ohne Neutralsalzzusatz bereitet. Das Verhältnis des anzufärbenden Faserstoffes zur angewandten Wassermenge (Wassermolul)  $K_w$  gelang es, bis 50 herabzudrücken. Die verwendeten natürlichen Formen wurden nur mit neutralen Lösungsmitteln wie W., A. oder Ä. gereinigt; Wolle und natürliche Seide nur mit A. Von den substantiven Farbstoffen sind solche gewählt, welche sich durch einen möglichst großen S-Gehalt auszeichnen, weil der von der



Faser aufgenommene Farbstoff aus dem S-Gehalt derselben bestimmt wurde. Die Farbstoffmenge in der Farbflotte betrug  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$ , 2, 3, 4, 5, 7 und 10% des Gewichts des zu färbenden Faserstoffes. Die Färbungen wurden im Jenaer Glaskolben von der Form des KJELDAHL'schen Kolbens ausgeführt, auf demselben befand sich ein Kühler, durch welchen ein Glasrührer geführt wurde.

Ist  $p$  die Menge Farbstoff in mg,  $P$  = Faserstoff in g, so ist zu Beginn der Färbung in der Farbflotte  $p = 10 k P$ , wo  $k = 0,5-10$  entsprechend dem verwendeten %-Gehalt an Farbstoff.  $k$  bezeichnet Vf. als Farbstoffmodul,  $10 k$

ist die Menge Farbstoff pro g Faserstoff;  $\frac{10 k}{K_w}$  ( $K_w$  siehe oben) ist die Anfangskonzentration der Flotte.  $P$ ,  $K$  und  $K_w$  sind die drei Hauptfaktoren oder Zahlencharakteristiken jeder substantiven Färbung.

Nach 2-stdg. Kochen bestimmte Vf. den S in der gefärbten Faser (durch Schmelzen mit NaOH und NaNO<sub>3</sub> im Silbertiegel, Ansäuern mit HCl und Fällung mit BaCl<sub>2</sub>), und da der S-Gehalt des verwendeten Farbstoffs bekannt war, konnte

$C_f = \frac{x}{p}$  ( $x$  die aufgenommene Farbstoffmenge) bestimmt werden,  $C_f$  berechnet

Vf. als „effektive Färbung“, desgleichen als „Ausfärbung“  $C_a = \frac{p-x}{K_w p}$ . Die Resultate haben ergeben, daß der Färbevorgang mit substantiven Farbstoffen sich mathematisch durch eine der beiden Adsorptionsgleichungen:

$$1. C_f = \beta C_a^\alpha; \text{ oder: } 2. C_f^2 + A C_f - A 10 k = 0$$

wiedergeben läßt. Diese beiden Gleichungen lassen sich noch durch die folgende:  $10 k = C_f + K_w C_a$  vervollständigen. Die in Gleichung 1. vorkommenden Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  werden nach FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 391; C. 1907. I. 441) durch Extrapolation gefunden. 1. Färbungen von Baumwolle mit Baumwollorange G (B. A. und S. F.). Mit DANLEWSKI.  $K_w = 100$ , gefundene Konstanten der Gleichung 1:  $\alpha = 2,0228$ ;  $\beta = 7,5836$ ;  $A = 0,589 03$ . — 2. Färbungen von Baumwolle mit Oxaminreinblau XX (B. A. und S. F.). Mit LOCHANKO.  $K_w = 100$ ; Konstanten der Gleichung 1:  $\alpha = 1,8086$ ;  $\beta = 9,9461$ ;  $A = 0,830 84$ . — 3. Färbungen von Baumwolle mit Benzoreinblau 4B (FR. BEYER, Elberfeld). Mit BOGOJAWLENSKI.  $K_w = 75$ . Konstanten der Gleichung 1:  $\alpha = 2,1741$ ;  $\beta = 6,7742$ ;  $A = 0,659 92$ . — 4. Färbungen von mercerisierter Baumwolle mit Diaminreinblau (LEOP. CASSELLA). Mit DAUKOWSKI.  $K_w = 100$ ; Konstanten der Gleichung 1:  $\alpha = 1,9287$ ;  $\beta = 10,458$ ;  $A = 1,0536$ . — 5. Färbungen von Glanzstoff mit Dianilgranat B (FR. BEYER, Elberfeld). Mit RUDAKOW.  $K_w = 100$ ; Konstanten der Gleichung 1:  $\alpha = 1,9818$ ;  $\beta = 10,441$ ;  $A = 1,0714$ .

Die mit diesen Konstanten nach obigen Gleichungen berechneten und gefundenen  $C_f$ -Werte stimmen sehr gut überein. Aus den Unterss. ergibt sich folgende Zusammenfassung: 1. Die „Ausfärbungen“ sind bei gleichen anderen Umständen direkt proportional den Differenzen zwischen den Grenz- und Effektivfärbungen und umgekehrt proportional den „W.-Moduln“ der Farbflotte. — 2. Bei den substantiven Färbungen mit gleichen Moduln der Farbflotte u. des Farbstoffes ist das Verhältnis der Differenzen zwischen den effektiven Färbungen und Ausfärbungen gleich dem Modul der Flotte. — 3. Die substantive Färbung der Baumwolle folgt demselben Gesetz bei natürlicher u. mercerisierter Faser, jedoch nimmt letztere 10% mehr Farbstoff auf. — 4. Das Verhältnis der effektiven Färbungen auf Baumwolle durch zwei verschiedene Farbstoffe ist annähernd gleich dem Verhältnis der Molekulargewichte der Farbstoffe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1565—87. 29/12. 1911. Kiew. Polytechn. Inst. Färbereichem. Lab.) FISCHER.



John B. C. Kershaw, *Neue Fortschritte in der Herstellung und Verwendung von Hypochloritlösungen zum Bleichen und Desinfizieren*. Zusammenfassende Besprechung der hierfür in Frage kommenden chemischen und elektrolytischen Verff., der zu letzteren verwendeten Apparate und der Wirksamkeit der auf beiderlei Arten hergestellten Legg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 54—57. 31/1. 1912. [22/11.\* 1911.] RÜHLE.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. Bericht über den Stand mit besonderer Hinsicht auf ihre Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [5] 2. [I] 83—92. Februar.) BLOCH.

Felix Daum, *Leinölfirnisersatz*. Wie das Leinöl vorläufig noch durch kein anderes Öl völlig ersetzt werden kann, ebenso verhält es sich mit dem Leinölfirnis. Bohnenöl ist ja zum Teil statt Leinöl verwendbar, aber ein guter Firnisersatz ist z. B. erst eine Mischung von 1 Tl. Bohnenölfirnis mit 3 Tln. echtem Leinölfirnis, was natürlich kaum eine Verbilligung darstellt. Etwas günstiger stellt sich ein Firnis aus 1 Tl. Tranfirnis (Japantran) und 4 Tln. Leinölfirnis. Besonders für Außenanstriche kann man Mischungen von harzsauren Salzen und Mineralöl verwenden, wobei statt der noch zu teuren Kobalt-Harzverbb. zweckmäßig harzsaures Bleimangan benutzt wird. Vf. beschreibt eingehend die Herst. derartiger Firnisersatzmittel. (Seifensieder-Ztg. 39. 9—11. 3/1.) ROTH-Cöthen.

G. Ansterweil, *Über den Durchgang des Wasserstoffs durch das Kautschukgewebe der Luftballons*. Die Durchlässigkeit des Kautschuks für H ist, vorausgesetzt daß ersterer nicht durch Verharzung etc. porös geworden ist, darauf zurückzuführen, daß Kautschuk H adsorbiert und denselben alsdann passieren läßt. Wenn also ein gefüllter Ballon viel Gas verliert, so kann man seine ursprüngliche Undurchlässigkeit — vorausgesetzt, daß der Kautschuk intakt geblieben ist — dadurch wieder herstellen, daß man ihn entleert und so lange an der Luft liegen läßt, bis er seinen adsorbierten H verloren hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 196—98. [22/1.\*.] DÜSTERBEHN.

A. Chaplet, *Übersicht über die chemische Technologie in der Textilindustrie für das Jahr 1909—1910*. Zusammenfassende Besprechung der Entwicklung in der Herst. von Textilfasern (Kunstseide) und Farbstoffen (natürlicher und künstlicher), in der Färberei und im Zeugdruck, im Bleichen und Zurichten (Appretur). (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 21—31. 28/1.) RÜHLE.

Hugo Stefan Kohn, *Wertschätzung des Asbestes im Mittelalter*. Der Vf. zitiert die Beschreibung eines Stückes aus Asbest gewebter „Leinwat“ von JOACHIM VON SANDHART in seiner „Teutschen Academia“, aus der hervorgeht, daß derartige Gewebe schon im Altertum u. Mittelalter bekannt und als sehr wertvoll geschätzt waren. (Chem.-Ztg. 36. 31. 9/1.) BLOCH.

Georg Meyerheim, *Die Veränderlichkeit des Asphaltgehaltes dunkler Mineralöle*. Im Anschluß an Unterss. über den Einfluß verschiedener Belichtungsarten auf den Asphaltgehalt dunkler Mineralöle (Chem.-Ztg. 34. 454; C. 1910. I. 2146) berichtet Vf. über Verss. mit einer Quecksilberdampflampe. Zwei dunkle Mineralöle wurden in Stöpselflaschen von weißem Glase dem Licht einer Quarzglasquecksilberdampflampe ausgesetzt. Vergleichsproben wurden zerstreutem Tageslicht ausgesetzt. Aus der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse geht ein ständiges Wachsen des Gehaltes der Öle an benzinnl. Asphalt hervor, mit geringem Unterschied gegenüber der Tageslichtbestrahlung. Der Gehalt an in A.-Ä.



unl. Asphalt nimmt mit Ausnahme eines Falles ab. Verss. in einem mehrfach U-förmig gebogenen, dünnen Glasrohr führten zu demselben Ergebnis. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 28—29. Februar. K. Materialprüfungsamt Großlichterfelde.)

JUNG.

Daniel Berthelot und Henri Gaudechon, *Photolytische Zersetzung der rauchlosen Pulver durch die ultravioletten Strahlen. Einfluß der Stabilisierungsmittel. Untersuchung von havarierten Pulvern.* (Vgl. S. 534.) 0,1 cem Nitroglycerin entw. in 20 mm Entfernung von einer Hg-Lampe von 120 Volt im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stde. (Temp. 75°) 1,32 ccm Gas, bestehend aus 24% CO<sub>2</sub>, 10,5% CO, 17,5% N, 8,5% N<sub>2</sub>O und 39,5% NO. Ein Stück Nitrocellulose von 0,16 mm Dicke und 15×5 mm Größe lieferte in 2 Stdn. 0,87 ccm Gas, bestehend aus 25,5% CO<sub>2</sub>, 19,5% CO, 39% N, 7% N<sub>2</sub>O u. 9% NO. — Die Nitrocellulose zers. sich also, obgleich sie weniger stark nitriert ist, als die B-Pulver, leichter als diese unter Entw. einer beträchtlichen Menge von NO, welches Gas bei der Photolyse der B-Pulver überhaupt nicht gebildet wird. Die letztere Tatsache ist auf den Einfluß der Gelatinisierung der B-Pulver und der in diesen enthaltenen Stabilisierungsmittel zurückzuführen.

Die im Anschluß hieran ausgeführte vergleichende Unters. des *Stabilisierungsvermögens des Amylalkohols und Diphenylamins* ergab, daß bei 20 mm Entfernung von der Hg-Lampe und einer Temp. von 75° die NO-Entw. bei 7 Jahre altem B-Pulver durch Stabilisierung mittels Diphenylamin nicht verhindert werden kann. Da neues B-Pulver kein NO entw., ist das Auftreten dieses Gases bei dem alten Pulver auf eine Zers. von Nitrosodiphenylamin zurückzuführen, welches sich im Laufe der Zeit durch Absorption der nitrosen Gase gebildet hat. Amylalkohol ist für die Entfernung von 20 mm das bessere Stabilisierungsmittel. Bei einer Entfernung von 50 mm von der Hg-Lampe und einer Temp. von 40° ist Diphenylamin das bessere Stabilisierungsmittel.

Die Unters. eines durch Seewasser beschädigten Pulvers ergab, daß die beschädigten Stellen den ultravioletten Strahlen gegenüber weit weniger widerstandsfähig waren, als die noch gut erhaltenen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 201—3 [22/1.\*])

DÜSTERBEHN.

## Patente.

Kl. 1a. Nr. 243898 vom 14/11. 1909. [24/2. 1912].

Wax Weidtmann, Biebrich a/Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung des zur Trennung der Diamanten von der Gangart benötigten Broms oder des Broms aus den bromhaltigen Lösungen.* Die mit Brom oder bromhaltiger Lsg. behaftete Gangart wird vor dem Verlassen des Trennungsbehälters durch W. oder Salzwasser hindurchgeleitet.

Kl. 8k. Nr. 243947 vom 3/12. 1910. [24/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211566 vom 29/3. 1907; C. 1909. II. 317.)

Max Petzold, Zittau, Sa., *Verfahren zum Reinigen und Klären der durch den Mercersationsprozeß verunreinigten Natronlaugen durch Behandlung mit Kalk.* Es wird die schlichtehaltige Ablauge mit einem Gemisch von Kalk u. Ton behandelt und der Reaktionsmasse ein Ausflockungsmittel zugesetzt.



Kl. 12i. Nr. 243839 vom 10/7. 1909. [23/2. 1912].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen.** Die B. des Aluminiumnitrids wird außerordentlich beschleunigt und findet schon bei relativ niedriger Temp. statt, wenn man dem Gemisch von Tonerde u. Kohle solche Oxyde oder Oxydverb. zufügt, welche ebenfalls in Ggw. von Kohle mit Stickstoff beständige Nitride zu liefern vermögen. Auf diese Weise gelingt es, schon unter Anwendung von Feuerungsöfen und bei kurzer Reaktionsdauer hochprozentige Stickstoffverb. darzustellen. Als zu verwendendes Oxyd kommt in erster Linie die Kieselsäure, gleichgültig in welcher Form, in Betracht, die bereits in Mengen von 5—10% die genannte Wrkg. voll ausübt. Als andere geeignete Oxyde sind beispielsweise genannt die Oxyde des Titans, Zirkons, Molybdäns, Vanadins, Berylls, Cers, Urans, Chroms usf., die, wenn auch im allgemeinen weniger wohlfeil als die Kieselsäure, doch, z. B. infolge besonders günstiger Wrkg. oder örtlichen Vorkommens, statt oder neben der Kieselsäure mit Vorteil verwendet werden können, zumal sie beim Aufschluß des Nitrids ohne weiteres wiederzugewinnen sind. Anstatt zu dem Gemisch von Tonerde u. Kohle die erwähnten Zusätze besonders hinzuzufügen, kann man auch von solchen Materialien ausgehen, die Beimengungen der bezeichneten Art von vornherein enthalten, wie z. B. von natürlich vorkommender, Kieselsäure oder Titansäure enthaltender roher Tonerde usw.; solche Stoffe lassen sich entweder allein oder mit noch weiteren Mengen der Beimengungen versetzt verwenden. Die Ggw. von z. B. Alkali- oder Erdalkaliverbb., Eisenoxyd usw., welche unter den in Betracht kommenden Verhältnissen keine Nitride liefern, von Sulfiden u. dgl. beeinträchtigt die Wrkg. der Oxyde nicht, so daß diese auch im Gemisch oder in Verb. mit solchen Substanzen verwendet werden können; so kann man beispielsweise statt reiner Kieselsäure oder Titansäure usw. (bez. deren Gemisch) auch solche enthaltende Gemenge oder Verb., wie Silicate, Titanate, Vanadinate, auch Mineralien oder Gesteine zusetzen oder statt reiner Tonerde natürlich vorkommende rohe Tonerde (z. B. eisenoxydhaltigen Bauxit) benutzen. Die Stickstoffverb. können auf Ammoniak, Cyanid usw. weiterverarbeitet werden.

Kl. 12i. Nr. 243840 vom 14/5. 1909. [24/2. 1912].

**C. Schlarb, München, Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure von 40° Bé. und stärkerer Konzentration aus nitrosen Gasen.** Es werden nitrose Gase beliebiger Konzentration und Zus. durch Behandeln mit W. in Ggw. von in Salpetersäure l. Oxyden (oder basischen Nitraten) des Eisens, Aluminiums oder Chroms zur Absorption gebracht u. aus den so erhaltenen, event. durch Verdampfung im Vakuum eingeeengten Nitratlaugen wird die Salpetersäure durch Erhitzen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, ausgetrieben, wobei die abgeschiedenen basischen Verb. genannter Metalle zur Darst. neuer Nitratlaugen verwendet werden können. Von allen Metallen liefern nur Fe, Al u. Cr Nitrate, die, mit W. erhitzt, Salpetersäure ohne Auftreten der Zersetzungsprodd. dieser S. abspalten. Wird unter gewöhnlichem Druck erhitzt, so beginnt die Salpetersäure je nach der Zus. der Nitratlaugen bei 115—125° abzudestillieren. Durch allmähliche Steigerung der Temp. auf etwa 145° wird Salpetersäure so lange abgetrieben, bis basische Nitrate von etwa der Zus.  $M_2(OH)_2(NO_3)_2$  oder  $M_4(OH)_2(NO_3)_3$  entstanden sind. Wird die Erhitzung der Nitratlaugen im Vakuum, z. B. bei 20 mm, vorgenommen, so beginnt die Salpetersäure bei 55—60° überzudestillieren und die Dest. ist bei 75—85° beendet. Man kann bei dieser Ausführungsart die Salpetersäure fast ganz austreiben, weil die hierbei entstehenden oxydischen Rückstände noch gute Absorptionskraft besitzen.



**Kl. 12i. Nr. 243892** vom 8/7. 1909. [24/2. 1912].

**C. Schlarb**, München, *Verfahren zur Gewinnung von konzentriertem  $N_2O_3$ -Gas aus verdünnten nitrosen Gasen unter gleichzeitiger Gewinnung von reinen Nitraten*, dadurch gekennzeichnet, daß 1. ein Teil der nitrosen Gase durch Behandlung mit W. in Ggw. eines Oxydhydrats des Eisens, Aluminiums oder Chroms, 2. ein anderer Teil der nitrosen Gase in bekannter Weise, durch Einw. auf Alkali oder Erdalkali zur Absorption gebracht wird u. 3. auf die nach 1. erhaltenen Nitratlaugen die nach 2. erhaltenen Absorptionsprodd. (Nitrite oder nitritthaltige Nitrate) bei gewöhnlicher oder einer tieferen Temp. mit oder ohne Luftdruckerniedrigung, zur Einw. gebracht werden, so daß unter Abscheidung der Oxydhydrate des Eisens, Aluminiums und Chroms, die wieder zur Darst. neuer Nitratlaugen verwendet werden können, reines Alkali- oder Erdalkalinisrat und reines  $N_2O_3$ -Gas entstehen.

**Kl. 12i. Nr. 243948** vom 7/12. 1910. [26/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 232001 vom 19/4. 1910; C. 1911. I. 936.)

**Friedrich Bergius**, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Perboraten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Borsäure, Borax oder andere Borverb. in einer indifferenten Schmelze, z. B. Alkali, löst und durch die Schmelze Sauerstoff unter Druck oder in Ggw. eines Katalysators hindurchleitet. Als Katalysator werden zweckmäßig Eisen-Mangan-Vanadinverb. benutzt.

**Kl. 12i. Nr. 243949** vom 24/4. 1910. [26/2. 1912].

**Alberto Schmidt**, Charlottenburg, *Vorrichtung zum Auslaugen von Rohmaterialien aller Art*, insbesondere lehmige Gangart führenden Mineralien, bestehend aus einem oder mehreren hintereinandergeschalteten, mit Transportschnecken versehenen Laugegefäßen, in denen das Gut im Gegenstrom zur Laugeflüssigkeit bewegt wird. Der Boden der Gefäße ist nur teilweise mit Fl. bedeckt und derart angeordnet, daß das teilweise ausgelaugte, aus der Fl. kommende Gut über den nicht mit Fl. bedeckten Teil des Bodens hinweggeführt wird, wobei dieser Teil des Bodens mit Sieben in Verb. mit entsprechenden Spülvorrichtungen ausgestattet ist, zum Zweck, das aus der Fl. kommende ausgelaugte oder vorgelaugte Material auf dem Siebe abzuspülen, ohne die dünne, event. lehmhaltige Spüllauge der Hauptmenge der Lauge zuzuführen.

**Kl. 12o. Nr. 243904** vom 17/7. 1910. [23/2. 1912].

**Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung der niedrigen Homologen der aromatischen mono- und polycyclischen Kohlenwasserstoffe aus Erdöl oder seinen Destillaten*. Die aus dem Erdöl und seinen Destillaten durch Extraktion mit Lösungsmitteln, fl. schweflige S. (Alkoholen, Seifensgg. u. dgl. herausgespaltene, die schweren KW-stoffe enthaltende Fraktion wird durch Erhitzen für die Gewinnung technisch verwendbarer Kohlenwasserstoffe geeignet macht, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthracen. Wendet man die gleiche pyrogene Rk. auf das Erdöl oder seine Destillate vor der Extraktion mit Lösungsmitteln an, so gelingt es nicht, aus dem fl. Bestandteil des umgeformten Prod. durch Destillation aromatische KW-stoffe in gleicher Qualität oder Quantität zu erhalten.

**Kl. 12p. Nr. 244001** vom 17/7. 1910. [1/3. 1912].

**Walther Wolff & Co.**, G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, gleichzeitig Erdalkali- u. Alkalimetall enthaltenden Salzen der Eiweißkörper und deren Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Valenzen der betreffenden Eiweißstoffe teils durch Calcium, Magnesium oder Strontium, teils durch Kalium, Natrium u. Lithium absättigt oder aber auf die neutralen Calcium-



salze der Eiweißkörper oder deren Derivate Fluoralkalisalze in der Menge einwirken läßt, daß nur ein Teil des Erdalkalimetalls durch Fluor gebunden wird, u. diese Salze aus den so erhaltenen Lsgg. durch Fälln mit A. oder Aceton oder durch Eindampfen der Lsgg. bei niederer Temp. in fester Form abscheidet. Zur Darstellung der gemischten Salze lassen sich die Hydrate, Carbonate oder Bicarbonate des Calciums, Magnesiums, Strontiums, Kaliums, Natriums oder Lithiums verwenden, ferner alle Eiweißkörper oder deren Spaltungsprodukte (Albumosen und Peptone) sowie deren Halogen- (Chlor, Brom, Jod, Fluor) Substitutionsprodukte.

**Kl. 12<sub>q</sub> Nr. 244207** vom 2/3. 1910. [1/3. 1912].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten der Anthranilsäure*. Läßt man Ammoniak bei Ggw. von Kupfer oder Kupferverb. auf Polychlorbenzoesäuren, welche sich von der o-Chlorbenzoesäure ableiten, unter nicht allzu energischen Bedingungen, z. B. bei Temp. von 100—150°, einwirken, so wird fast ausschließlich das der Carboxylgruppe benachbarte Chloratom durch die Aminogruppe ersetzt. — *2,4-Dichlorbenzoesäure* gibt mit 30%ig. Ammoniak bei 120° die *4-Chlor-2-aminobenzoesäure*. — Die aus *2,4,5-Trichlorbenzoesäure* mit 30%ig. Ammoniak und Kupferpulver bei 135—140° dargestellte *4,5-Dichlor-2-aminobenzoesäure* krystallisiert aus h. Lg. in kleinen weißen Nadelchen, F. etwa 210°; in W. fast unl.

**Kl. 12<sub>q</sub> Nr. 244208** vom 4/11. 1909. [1/3. 1912].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureallylester*. Es wurde gefunden, daß der Allylrest in die Carboxylgruppe der Salicylsäure nach den für die Veresterung von SS. bekannten Methoden eingeführt werden kann, so z. B. durch Einw. von Salicylsäure auf *Allylalkohol*, von Salicylaten auf Allylhaloide oder Allylschwefelsäure u. deren Salzen usw. Der *Salicylsäureallylester* ist eine farblose Fl., Kp.<sub>760</sub> 247—250°, Kp.<sub>5</sub> 105—106°; D<sub>16</sub> 1,1000; seine alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Er unterscheidet sich von den bisher bekannten Salicylsäureestern durch seinen ganz eigenartigen Kräutergeruch, der ihn zu einer wertvollen Komponente für Riechstoffkompositionen macht.

**Kl. 22<sub>a</sub> Nr. 243751** vom 2/5. 1911. [19/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 209351 vom 19/4. 1908; C. 1909. I. 1627.)

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Man kann die Schwefelung von *Methylbenzanthron*, F. 199°, auch unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln bewerkstelligen. Diese Abänderung bietet insbesondere dann Vorteile, wenn es sich um Herst. blaugrüner Farbstoffe handelt, indem die unter Mitverwendung eines Verdünnungsmittels hergestellten Prodd. sich durch bedeutend klarere Nuance und große Farbstärke auszeichnen.

**Kl. 22<sub>r</sub> Nr. 243653** vom 3/2. 1910. [17/2. 1912].

**Eduard Flügger**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von als Malerfarbe geeignetem Zinkoxyd aus zinkhaltigen Metallabfällen* durch Lösen mit Alkalilauge und Ausfällen mittels Wassers, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallabfälle mit solchen Mengen einer Alkalilauge behandelt werden, daß in letzterer mehr als die Hälfte des Alkalis als Zinkat an Zink gebunden wird, worauf aus der von den Verunreinigungen getrennten Lauge durch Mischen mit W. in der Wärme das *Zinkoxyd* ausgefällt wird. Bei Innehaltung dieser Bedingungen erhält man quantitativ wasserfreies Zinkoxyd in Form eines schweren Pulvers, das sich leicht auswaschen läßt und bei der Verwendung als Malerfarbe eine hervorragende Deckkraft zeigt.



Kl. 30 h. Nr. 243661 vom 16/3. 1910. [17/2. 1912].

Alexis Schleimer, Berlin, *Verfahren zur Herstellung stark wasserhaltiger Salbengrundlagen*. Es wurde gefunden, daß sich Salben mit hohem Wassergehalt verhältnismäßig leicht in die Haut einreiben u. aus diesem Grunde viel bequemer anwenden lassen als die jetzt allgemein benutzten, verhältnismäßig wenig W. enthaltenden Salben. Eine Salbengrundlage dieser Art bereitet man wie folgt: 6 Tle. KW-stoff von einem mittleren F. von 64°, 3 Tle. fl. KW-stoffe werden mit 2 Tln. einer höheren ungesättigten Monocarbonsäure, z. B. Ölsäure zusammengeschmolzen. Dieses Gemisch nimmt über 500% W. auf, wenn das W. unter starkem Schlagen, zuerst heiß, unter gutem Durchmischen zugesetzt wird.

Kl. 40 a. Nr. 243612 vom 21/8. 1910. [17/2. 1912].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 23/8. 1909 ist anerkannt.)

The Metals Extraction Corporation Limited, London, *Verfahren zur Verwandlung von lockerem Zinkoxyd in dichtes, für die Verhüttung geeignetes Zinkoxyd*. Das Verf. zur Verdichtung von Zinkoxyd besteht darin, daß man es mit einer starken Lsg. von Zinkchlorid vermischt, so daß ein Oxychlorid entsteht, welches sich setzt und nach dem Austreiben des Zinkchlorids durch Hitze ein Zinkoxyd von großer spez. Schwere zurückläßt. Eine Abänderung besteht darin, daß man lockeres Zinkoxyd mit Zinkchloridsg. und kohlenstoffhaltigem Material, wie beispielsweise Kohle, vermischt und eine dichte M. bildet. Diese M. wird dann auch erhitzt, um das Zinkchlorid abzutreiben. Es bleibt auf diese Weise ein homogenes Gemisch aus Zinkoxyd und kohlenstoffhaltigem Material, welches sehr gut für den Schmelzprozeß, sei es durch Wärme oder Elektrizität, geeignet ist.

Kl. 42 i. Nr. 243761 vom 18/6. 1910. [21/2. 1912].

Gebr. Raacke, Aachen, *Rührer für Stative zur Vornahme von quantitativen Analysen durch Elektrolyse unter Bewegung des Elektrolyten*. Der Rührer ist glockenförmig gestaltet, jedoch am unteren Ende mit nach Art einer Zentrifugalpumpe wirkenden Rührflügeln ausgestattet. Hierdurch wird erreicht, daß die Bewegung des Elektrolyten hauptsächlich eine radiale ist. Der Elektrolyt wird bei dieser Anordnung vom Boden des Gefäßes abgesaugt, steigt empor u. wird oben in radialer Richtung ausgeschleudert.

Kl. 78 c. Nr. 243846 vom 23/11. 1906. [22/2. 1912].

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von rauchschwachem Pulver*, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Natriumsalzen organischer SS., zu dem Zwecke, das Mündungsfeuer zu beseitigen.

Kl. 85 a. Nr. 243739 vom 11/12. 1908. [19/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211118 vom 23/1. 1908; früheres Zus.-Pat. 220609; C. 1910. I. 1475.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Entfernung des Eisens aus Wasser*. Es wird das W. mit unl. höheren Oxyden des Mangans unter Mitwirkung von natürlichen und künstlichen Zeolithen behandelt. Hierbei lassen sich die aus den höheren Manganoxiden durch die Fällung der im W. gelösten Eisen- und Manganoxydulsalze gebildeten niederen Oxydationsstufen des Mangans durch Behandeln mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie Permanganate, Manganate, Persulfate, Ozon usw., leicht wieder in die höheren Manganoxyde zurückverwandeln.