

Apparate.

Norman Roberts, *Standflaschenbürette ohne Verbindungsstücke*. Vf. hat eine Bürette konstruiert, die direkt an die Standflasche angeschmolzen ist. Der App. ist zur Benutzung alkalischer Titrierflüssigkeiten besonders gut geeignet. Die Einzelheiten sind aus der beigegebenen Figur 45 ersichtlich. Das Verhältnis der Länge der Bürette zur Höhe der Flasche kann variiert werden. Der App. wird von EISNER & AMEND geliefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 49—51. Januar. Washington. D. C. Hygienisches Lab.)

STEINHORST.

Erik Schirm, *Wasserbad mit konstantem Niveau*. Im dreifach durchbohrten Stopfen *B* der Vorratsflasche *A* (Fig. 46) sitzt das Trichterrohr *H*, welches das Niveau im Wasserbad *G* konstant hält, ferner eine kurze, den Vierweghahn *E* tragende Röhre u. das Rohr *C*, welches durch das Schlauchstück *D*, die einfache horizontale Hahnbohrung u. den Schlauch *F* mit *G* kommuniziert u. das daselbst verdampfende *W.* ständig aus *A* ersetzt. Zur Inbetriebsetzung wird *E* (3—5 mm lichte Weite) um 90° gedreht und *A* durch *H* nahezu gefällt, wobei die Luft durch *E* entweicht. Hierauf wird *E* in seine alte Lage zurückgedreht und das Füllen fortgesetzt, bis das in *C* emporsteigende *W.* durch *D* und *E* nach *F* gelangt u. in das Wasserbad abzufießen beginnt. Will man *A* während des Betriebes nachfüllen, so hat man *E* um 90° zu drehen und nach der

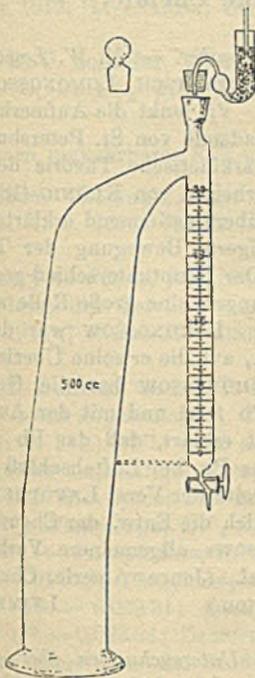


Fig. 45.

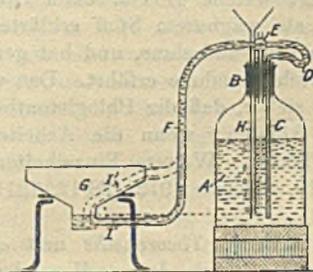


Fig. 46.

Füllung wieder zurückzudrehen. Die punktiert gezeichnete Anordnung *I* des Zuflußrohres hat vor der Anordnung *I* den Vorzug, daß die Ansatzstelle des Rohres

am Bad aus dem Bereich der Flamme gerückt ist, u. eine energische Vorwärmung des W. stattfindet. Der App. ist von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg. 36. 348. 28/3.) JUNG.

C. Leuken, *Ein neuer Fraktionskolben*. Der an einem Bilde erläuterte App. soll verhindern, daß bei unter Stoßen siedenden Fll. höher siedende Anteile mit in das Destillat übergerissen werden. Zu diesem Zwecke ist das Ansatzrohr zunächst schräg und dann senkrecht aufwärts geführt und geht dann mit zweimal rechtwinkliger Biegung in den Kühler. Höher siedende Anteile werden so durch Luftkühlung kondensiert u. fließen in den Kolben zurück. Bezugsquelle C. GERHARDT, Bonn a. Rh. (Apoth.-Ztg. 27. 272. 10/4. Süchteln) GRIMME.

Otto Mayer, *Über die Hennebergsche Formalinvakuumdesinfektionsanlage*. Vf. beschreibt die im Garnisonlazaret Nürnberg errichtete Desinfektionsanlage, die auf dem Prinzip der Wasserdampf-Formalineinw. im luftverd. Raume beruht. Die in diesem App. erzielten Resultate waren gute. Uniformstücke und Lederwaren erlitten keine Schädigung. Der Formaldehyd läßt sich wiedergewinnen und von neuem benutzen wie bei dem RUBNERSCHEN App. (Desinfektion 5. 71—84. März 1912. [10/12. 1911.] Nürnberg. Hyg.-Chem. Unters.-Stat. d. K. Bayr. III. Armeekorps.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexander Smith, *Ein früher physikalischer Chemiker*. — *M. W. Lomonossow*. Als Chemiker wurde der Russe MICHAEL WASSILIEWITSCH LOMONOSSOW, der von 1711—1765 lebte, von MENSCHUTKIN entdeckt. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit darauf, daß LOMONOSSOW bereits 1744 vor der Akademie von St. Petersburg eine Abhandlung vorgetragen hat, in der die molekularkinetische Theorie der Gase, ganz ähnlich wie wir sie heute als Ergebnis der Arbeiten von KRÖNIG (1856) und CLAUSIUS (1857) kennen, entwickelt wird. Damit übereinstimmend erklärte LOMONOSSOW, daß die Temperaturerhöhung eine gesteigerte Bewegung der Teilchen und damit einen erhöhten Druck zur Folge habe. Der Hauptunterschied gegenüber unserer heutigen Theorie ist, daß drehende Bewegungen eine große Rolle spielten, und daß die Moleküle raue Oberflächen hatten. LOMONOSSOW war durchaus Denker, und es ist bemerkenswert, daß seine Verss., auf die er seine Überlegungen stützte, schon fast alle quantitativ waren. LOMONOSSOW hat die Gewichtsvermehrung, welche BOYLE beim Erhitzen von Pb fand und mit der Aufnahme der Hitze als wägbarem Stoff erklärte, 1744 damit erklärt, daß das Pb aus der Luft einen Stoff aufnehme, und hat gezeigt, daß das Pb, bei Luftabschluß erhitzt, keine Gewichtszunahme erfährt. Das war aber bereits der Vers. LAVOISIERS, und es scheint sicher, daß die Phlogistontheorie unmöglich die Entw. der Chemie hätte aufhalten können, wenn die Arbeiten LOMONOSSOWS allgemeinere Verbreitung gefunden hätten. Weitere Einzelheiten im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 109—19. Februar 1912. [28/12. 1911*.] Washington.) LEIMBACH.

H. Dutilh †, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über partielle Racemie*. Der Zweck der vorliegenden, zum Teil schon früher (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 329; C. 1910. II. 626) mitgeteilten Arbeit war, festzustellen, ob die Anschauungen von BAKHUIS ROOZEBOOM über Systeme, in denen partiell racemische Verbb. auftreten, richtig sind. Nachdem die Übergangstemp. von Doppelsalzen in ternären Systemen einigermaßen aus-

fürlich besprochen und eine möglichst vollständige kritische Literaturübersicht gegeben worden ist, wird am Fall der *Strychnintartrate* und der *Brucintartrate* das experimentelle Material aus dem LADENBURGSchen Laboratorium, das der ROOZEBOOMSchen Theorie entgegensteht, einer eingehenden Kontrolle unterzogen. Im Fall der *Strychnintartrate* ergibt sich aus den F- und D-Bestst., daß traubensaures Strychnin anhydrisch beständig ist, und demgemäß die von LADENBURG u. DOCTOR (vgl. G. DOCTOR, Inaug.-Dissert., Breslau 1899) mitgeteilte Tensimeterbest. des Übergangspunktes unmöglich zu richtigen Resultaten führen konnte. Durch eine Reihe von Löslichkeitsbestst., die so angestellt wurden, daß die Mengen der Komponenten genau bekannt waren, wurden Isothermen ermittelt und ganz nach den von BAKHUIS ROOZEBOOM gestellten Erwartungen in diesem System eine Übergangsstelle zwischen $7\frac{1}{2}$ und 30° gefunden. Auch die anderen Untersuchungsmethoden von LADENBURG und DOCTOR und was aus deren Zahlen abgeleitet worden ist, werden beanstandet. Im Fall der *Brucintartrate* liegen die Verhältnisse schwieriger. Jedenfalls aber wird durch die vorliegende Kontrollunters. auch das Ergebnis der Unterss. von LADENBURG und FISCHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2281; C. 1907. II. 300) ganz aufgehoben. F. und D. sind anders, als FISCHL gefunden hat, und die Löslichkeitsbestst. FISCHLS lassen sich nicht reproduzieren. Offenbar ist die partiell racemische Verb. stets ein labiler Körper, und nur die Einzeltartrate sind nach der Auflösung beständig. Die Theorie ROOZEBOOMS ist also durch vorliegende Unters. experimentell befestigt worden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1. Sectie. Deel XI. Nr. 4. S. 1—79. Februar 1912. [17/1. 1910.] Utrecht; Sep. von H. R. KRUYT.) LEIMBACH.

F. E. C. Scheffer, *Über Gasgleichgewichte*. Am Beispiel des Gleichgewichts $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ wird die Berechnung der Summe der Entropiekonstanten bei

isothermen, umkehrbaren Rkk. und die Berechnung der Konstanten $C' = \frac{\sum_{v=1}^n n H_T = 1}{4571}$

besprochen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 761—76. 16/1. 1912. [30/12. 1911*.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Harry C. Jones, *Die Natur der Lösung*. Eine zusammenfassende Darst. und Begründung der Solvattheorie. (Journ. Franklin Inst. 173. 217—38. März 1912. [14/12. 1911*.] Johns Hopkins Univ.) LEIMBACH.

A. E. Dunstan und T. P. Hilditch, *Die Beziehungen der Viscosität zu anderen physikalischen Eigenschaften*. Teil II. *Einfluß der Anlagerung ungesättigter Gruppen*. (Teil I: S. 311.) Wie viele andere Eigenschaften, wird auch die *Viscosität* durch Konjugation ungesättigter Gruppen erhöht; als ein weiteres, steigernes Moment ergibt sich die Symmetrie ungesättigter Systeme. *Aceton*, D_{25}^4 0,7860, $\eta^{25} = 0,003\ 047$; *Mesityloxyd*, D_{25}^4 0,8549, $\eta^{25} = 0,008\ 760$; *Phoron*, D_{25}^4 0,8964, $\eta^{25} = 0,013\ 940$. — *Phenyläthan*, D_{25}^4 0,8616, $\eta^{25} = 0,006\ 076$; *Phenyläthylen*, D_{25}^4 0,8998, $\eta^{25} = 0,001\ 090$; *Phenylacetylen*, D_{25}^4 0,9322, $\eta^{25} = 0,008\ 829$. — *Eugenol*, D_{25}^4 1,0620, $\eta^{25} = 0,069\ 31$; *Isoeugenol*, D_{25}^4 1,0797, $\eta^{25} = 0,2672$. — *Safrol*, D_{25}^4 1,0950, $\eta^{25} = 0,022\ 94$; *Isosafrol*, D_{25}^4 1,1160, $\eta^{25} = 0,039\ 81$; in den beiden letzten Gruppen zeigt sich der Einfluß des Hydroxyls. Wegen der in Amylacetat bestimmten Daten vom *Acetophenon*, *Benzophenon*, *Benzylaceton*, *Benzylacetophenon*, *Diphenylaceton*, *Benzalaceton*, *Benzalacetophenon*, *Dibenzalaceton*, *Cinnamalaceton*, *Cinnamalacetophenon*, *Dicinnamalaceton* sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 185—89. 15/3. East Ham. Technical College. London. Univ. College.) FRANZ.

P. Zeeman, *Über das Isolierungsvermögen von flüssiger Luft für hohe Spannungen und über den elektro-optischen Kerreffekt in flüssiger Luft*. Vf. hat gelegentlich einen Kondensator benutzt, der aus zwei Metallplatten bestand, welche in fl. Luft tauchten. Es wird gezeigt, daß man damit einen hohen Spannungsunterschied geraume Zeit konstant halten kann, wenn die fl. Luft frei von Beimengungen ist, und wenig oder keine sichtbare Gasentw. eintritt. Das Vakuumglas von DEWAR muß von besonders guter Beschaffenheit sein. Für die elektrooptische Konstante von KERR wurde gefunden, daß sie bei fl. Luft 20 mal kleiner ist als bei Schwefelkohlenstoff. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 731—36. 16/1. 1912. [30/12. 1911*].) LEIMBACH.

Morris Owen, *Die thermomagnetischen Eigenschaften von Elementen*. Es wurden die magnetischen Suszeptibilitäten einer großen Zahl von Elementen bei $+18^\circ$, dann aber auch bei -170° und bei hohen Temp., z. B. bei Mangan bis zu 1015° , bestimmt und in den Hauptresultaten mitgeteilt. Es handelt sich dabei um eine Ergänzung der Arbeit von DU BOIS und HONDA (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 666; vgl. C. 1911. I. 530). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 673—81. 16/1. 1912. [30/12. 1911.] BOSSCHA-Lab.) LEIMBACH.

H. Kamerlingh Onnes und **Albert Perrier**, *Untersuchungen über Magnetismus. IV. Über Paramagnetismus bei sehr niedrigen Temperaturen*. (III. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 75; C. 1911. II. 340.) Es wird die magnetische Suszeptibilität von festem Sauerstoff und fast wasserfreiem Ferrosulfat bei niedrigen Temp. bis $13,9^\circ K$ bestimmt und aus den Resultaten der Unters. der Schluß gezogen, daß es für jeden paramagnetischen Stoff ein Gebiet höherer Temp. gibt, wo die Abweichungen vom CURIEschen Gesetz nur unbedeutend sind, während beim Erniedrigen der Temp. die Abweichungen allmählich zunehmen und endlich so groß werden, daß ein Maximum erreicht wird, und bei noch weiterem Sinken der Temp. die Suszeptibilität statt zuzunehmen abnimmt, um beim absol. Nullpunkt Null zu werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 803—7. 16/1. 1912. [30/12. 1911*.] Leiden. Natuurk. Lab.) LEIMBACH.

J. O. Wakelin Barratt und **A. B. Harris**, *Elektrosmose und Konzentration der Elektrolyte*. Die Abhängigkeit der Elektrosmose von der Konzentration und Natur der Elektrolyte ist bisher nur recht mangelhaft bekannt. Daher haben die Vff. neue Verss. angestellt. 2 je 1 cm weite Glasröhren wurden durch ein Diaphragma getrennt (Pergamentpapier, Schicht von 10% Gelatine und 1,5% Agar) u. mit der zu untersuchenden verd. Lsg. gefüllt. Außerdem erhielten die Röhren je eine Elektrode (Kupfer oder Silber), die mit gut leitender Cu-, bezw. Ag-Salzlsg. überschichtet war. An einer Skala konnte die Menge der Lsg. abgelesen werden, die nach Einschaltung des Stromes pro Zeiteinheit durch das Diaphragma wandert. Die angelegte Potentialdifferenz betrug bei Gelatine und Agar etwa 4 Volt pro cm innerhalb des Diaphragmas, bei Pergament 23—28 Volt, die Stromstärke variierte zwischen Bruchteilen eines Milliamp. und etwa 0,1 Amp. Als Elektrolyte dienten einfache SS., Basen und Salze aus ein- und mehrwertigen Ionen. Die Resultate werden in Tabellen und Kurven wiedergegeben; sie ergaben folgendes Bild: Bei Gelatine tritt je nach der Natur des Elektrolyten Wanderung nach dem positiven oder negativen Pol ein; Na_2SO_4 , NaOH und NaNO_3 wandern zum negativen, HNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zum positiven Pol. Der Betrag der Elektrosmose wächst nahezu proportional der Konzentration und damit der Stromstärke. Bei

Agar und Pergament wandern alle Lsgg. zum negativen Pol. Bei Agar durchläuft der Betrag der überführten Menge der Lsg. bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 221—25. 1/4. Cancer Research Lab. Liverpool. Univ.) SACKUR.

P. Zeeman, *Betrachtungen über Lichtstrahlung unter dem gleichzeitigen Einflusse elektrischer und magnetischer Kräfte und einige durch sie angeregte Versuche*. Erster Teil. Vf. betrachtet die Schwingungen eines Elektrons einmal unter dem gleichzeitigen Einfluß paralleler elektrischer und magnetischer Felder, dann unter dem Einfluß eines horizontalen magnetischen und vertikalen elektrischen Feldes u. gibt dann eine Methode an, wie man wohl in stande sein wird, einen elektrischen Effekt auf die Lichtemission zu entdecken, der 100 mal kleiner ist als der magnetische Effekt. Wenn das elektrische Feld ungleichmäßig ist, aber von unten nach oben allmählich zunimmt, so werden die Komponenten des Spektrums mehr u. mehr dem Rot zugebogen. Im parallelen elektrischen u. magnetischen Feld wird die mittlere Komponente stärker gebogen als die übrigen; im vertikalen elektrischen und horizontalen magnetischen Feld erfährt die mittlere Komponente die geringere Biegung. (Physikal. Ztschr. 13. 177—83. 1/3. 1912. [28/1. 1911.*] Vorgetragen in d. Sitzung der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam.) LEIMBACH.

W. Reinders, *Die Konstitution der Photohaloide. III*. Eine scharfe Zurückweisung der Arbeit TRIVELLI, S. 704. (Chemisch Weekblad 9. 242—47. 23/3. [Jan.] Delft.) LEIMBACH.

A. P. H. Trivelli, *Über die Konstitution der Photohaloide. III*. Widerlegung der Einwände REINDERS gegen die Subhaloidtheorie. (Chemisch Weekblad 9. 248—57. 23/3. [Februar.] Scheveningen.) LEIMBACH.

Max Planck, *Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung*. Der Vf. leitet das bekannte von ihm früher gegebene Strahlungsgesetz widerspruchsfrei aus folgenden Annahmen ab: Die Schwingung der einzelnen Oszillatoren erfolgt ohne Dämpfung; die Energie eines Oszillators wächst kontinuierlich durch Absorption; Emission tritt nur dann ein, wenn die Energie eines Oszillators gerade ein ganzzahliges Vielfache des Elementarquantums ist. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß Emission eintritt, zur Wahrscheinlichkeit, daß keine Emission eintritt, ist proportional der den Oszillator erregenden Schwingungsintensität. Die Einzelheiten der Ableitung des Strahlungsgesetzes sind im Referat nicht wiederzugeben. (Ann. der Physik [4] 37. 642—56. 26/3. [14/1.] Berlin.) SACKUR.

A. Einstein, *Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentengesetzes*. Unter dem photochemischen Äquivalentgesetz versteht Vf. den Satz, daß es zur Zers. eines Grammäquivalentes durch einen photochemischen Vorgang der absorbierten Strahlungsenergie $Nh\nu$ bedarf (in bekannter Bezeichnungsweise). Dieser Satz wird thermodynamisch abgeleitet aus folgenden beiden Annahmen: 1. Der Zerfall eines Moleküls ist unabhängig von Art und Zahl der gleichzeitig vorhandenen Molekeln, und 2. die Wahrscheinlichkeit des Zerfalles einer Molekel ist proportional der Strahlungsdichte der wirksamen Strahlung. Als Konsequenz dieser Annahmen ergibt sich erstens das photochemische Äquivalentgesetz und 2. das WIENSche Gesetz der Energieverteilung im Spektrum, dessen Gültigkeit also an die oben erwähnten Annahmen geknüpft ist. (Ann. der Physik [4] 37. 832—38. 26/3. [18/1.] Prag.) SACKUR.

A. Leduc, *Spezifische Wärme von Dämpfen in unmittelbarer Nähe ihrer Sättigung*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 51—54; C. 1911. II. 508) leitet Vf. für das *Verhältnis der spezifischen Wärmen* k in der Nähe des Sättigungspunktes mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses folgende Gleichung ab:

$$\frac{k}{k-1} = \frac{T}{1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dT} - \frac{J \cdot M}{K(1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)} \left(\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT} \right).$$

F ist der maximale Druck bei der absoluten Temp. T , Q die totale Verdampfungswärme. Die *Differenz der beiden spezifischen Wärmen* ergibt sich zu:

$$C - c = \frac{T}{J} \cdot \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dT} = \frac{R}{J \cdot M} (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2),$$

so daß man schließlich erhält:

$$C = \frac{R \cdot T}{J \cdot M} (1 + \varepsilon_1) \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{dF}{dT} - \left(\frac{L}{T} - \frac{dQ}{dT} \right),$$

womit dann auch c gegeben ist.

Mit Hilfe dieser Gleichungen und des Versuchsmaterials von HOLBORN und HENNING, nach dem der maximale Druck des W. zwischen 100 und 160° durch die Gleichung: $\lg F = 1,88081 + 0,01551 \Theta - 48 \cdot 10^{-6} \Theta^2 + 127 \cdot 10^{-9} \Theta^3$ ausgedrückt wird, wenn $\Theta = t - 100$ ist, hat Vf. dann k , C und c für Wasserdampf berechnet. Die latente Wärme des W. zwischen 80 und 160° wurde dabei durch die Gleichung: $L = 538,5 - 0,65 \Theta + 8 \cdot 10^{-4} \Theta^2$, die totale Verdampfungswärme durch $Q = 595,5 + 0,508 t - 0,85 \cdot 10^{-5} t^2 + 7 \cdot 10^{-7} t^3$ ausgedrückt. Hiermit wurden folgende Ergebnisse erhalten:

t°	k	C	c	t°	k	C	c
160°	1,367	0,521	0,381	110°	1,377	0,439	0,319
150°	1,375	0,492	0,358	100°	1,372	0,435	0,318
140°	1,380	0,471	0,342	90°	1,367	0,433	0,317
130°	1,382	0,455	0,329	80°	1,362	0,431	0,316
120°	1,381	0,445	0,322				

Die Werte k für gesättigten Dampf, die von nun an als k_s bezeichnet werden sollen, lassen sich durch die Gleichung:

$$k_s = 1,372 + 5 \cdot 10^{-4} \Theta - 2 \cdot 10^{-6} \Theta^2 - 13 \cdot 10^{-8} \Theta^3$$

wiedergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 812—15. [25/3.*]) MEYER.

A. Brandt, *Über die innere latente Verdampfungswärme*. Aus der bekannten CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung: $r = u \cdot T \cdot \frac{dp}{dT}$ kann man als Näherungsgleichung die analoge Formel: $\rho = -p \cdot T \cdot \frac{du}{dT}$ ableiten (r ist die gesamte Verdampfungswärme, ρ die innere Verdampfungswärme, u die Volumänderung beim Verdampfen, p der Dampfdruck u. T die absol. Temp. Diese Gleichung wird für die Verdampfung von W. bei nicht zu hohen Drucken aus älteren Angaben bestätigt. Bei sehr hohen Drucken versagt sie dagegen. (Ann. der Physik [4] 37. 847—48. 26/3. [28/2.] St. Petersburg.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

W. Sutherland, *Die Konstitution des Wassers*. (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 18. 1—4; C. 1911. I. 1787.) Als Stützpunkt seiner Theorie der molekularen Beschaffenheit der Lsgg. auf Grund der Theorie des Hydrols und seiner Polymeren wiederholt Vf. die Ergebnisse einer Abhandlung über die Ionisation in Lsgg. und zwei neue Arten der Viscosität (Philos. Magazine [6] 14. 1—35; C. 1907. II. 1144).

Bei der Darlegung des Einflusses der zu lösenden Substanz auf das Lösungsmittel wird der Inhalt einer früheren Abhandlung (Philos. Magazine [6] 12. 1—20; 21. 17—66; C. 1906. II. 582; 1911. II. 1405) ausführlich wiedergegeben.

In einem Anhang werden einige physikalische Eigentümlichkeiten festen Hydrols im Krystallisationswasser besprochen. Während die *dielektrische Kapazität* von Wasser, Eis, Tri- u. Dihydrol ungefähr 80 ist, berechnet sie sich für Krystallisationswasser oder festes Hydrol aus Messungen am Gips, Alaun usw. zu einem Werte, der demjenigen an NaCl, wasserfreiem Gips und wasserfreiem Alaun beinahe gleichkommt. Festes Hydrol besitzt keine ausgesprochene dielektrische Ausnahmekapazität. Ähnliche Unterschiede ergeben sich für das *molekulare Brechungsvermögen* des fl. W. und des *Krystallwassers*, d. h. des festen Hydrols. Die *spezifische Wärme des Krystallwassers* wird aus der spezifischen Wärme der krystallwasserhaltigen Salze zu 0,513 berechnet, während die des Eises 0,463—0,503 ist. Dieses Ergebnis betrachtet Vf. als Bestätigung der für die große spezifische Wärme des gewöhnlichen W. gegebene Erklärung, daß nämlich ein Teil derselben Dissoziationswärme von Trihydrol in Dihydrol ist. Zum Schluß wird zu zeigen versucht, daß die *Schmelzwärme des Krystallwassers* etwa 100 cal. pro Gramm beträgt, woran auch allerlei Betrachtungen thermochemischer Natur angeknüpft werden. (Elektrochem. Ztschr. 18. 36—38. 63—65. 101—3.) MEYER.

Jacques Duclaux, *Die Konstitution des Wassers*. Ausführliche Darlegung und Ableitung der schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1387—90; C. 1911. II. 124) referierten Methoden zur Best. der Konstitution des W. Die Ergebnisse sind folgende. Das im Hydrol gelöste Eismolekül ist $(H_2O)_6$ oder $(H_2O)_{12}$. Die Depolymerisationswärme eines gelösten Eismoleküls ist ungefähr 4000 cal. Ein Liter W enthält bei 0° ungefähr 200 g Eis; in der Nähe von 0° vermindert sich diese Menge um rund 4 g pro Grad Temp.-Erhöhung. Die spezifische Wärme des gelösten Eises ist 0,62, die des nicht polymerisierten W. 0,99. Die aus diesen Zahlen abgeleitete spezifische Wärme des gewöhnlichen W. stimmt mit den Werten von BARNES vollständig überein. Die Kompressibilität des depolymerisierten W. ist bei 0° ungefähr $360 \cdot 10^{-7}$ und steigt pro Grad um rund $\frac{1}{300}$. Eine Druckvermehrung um 1 Atm. vermindert die Menge des gelösten Eises um rund 0,14 g. Unter einem Drucke von 3000 Atm. enthält das W. nur noch 10 g Eis. Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß seine Beweise nicht immer eindeutig u. zwingend sind. (Journ. de Chim. physique 10. 73—109. 25/3. 1912. [1/4. 1911.] Paris. Inst. PASTEUR.) MEYER.

H. Kamerlingh Onnes, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium. F. Isothermen einatomiger Gase etc. IX. Thermische Eigenschaften von Helium*. Mit dem früher (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 162; C. 1911. II. 1894) beschriebenen Kryostat wurden die Dampfspannungen von Helium oberhalb des Kp. u. kritischer Druck u. kritische Temp. Neubestimmt. Es war bei der Temp. $4,28^\circ K$ der Druck 767 mm Hg, entsprechend bei $4,97^\circ$ 1329, bei $5,10^\circ$ 1520, bei $5,15^\circ$ 1569, bei $5,22^\circ$ 1668, bei der kritischen Temp. $5,25^\circ$ der kritische Druck 1718 mm Hg. Für die Größe f_{∞} in der VAN DER WAALSschen Dampfspannungs-

formel wurde mittels dieser neuen Bestst. beim Kp. der Wert 1,3 gefunden, außerdem festgestellt, daß der Wert oberhalb des Kp. stark zunimmt. Beim kritischen Punkt ist er 1,95. Auch einige andere thermische Konstanten, welche damit zusammenhängen, müssen nun eine Umrechnung erfahren. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 793—99. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Leiden. Natuurk. Lab.)

LEINBACH.

H. Kamerlingh Onnes, *Weitere Versuche mit flüssigem Helium. G. Über den galvanischen Widerstand reiner Metalle etc. VI. Der Sprung beim Verschwinden des Widerstandes von Quecksilber.* In Ergänzung einer früheren Arbeit (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 81; C. 1911. II. 350) wird mittels des neukonstruierten Kryostaten (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 162; C. 1911. II. 1894) untersucht, ob die Kurve, welche den Widerstand als Funktion der Temp. gibt, zwischen dem F. des Wasserstoffs und dem Kp. des Heliums einen Knickpunkt hat. Es wurde nun gefunden, daß von 4,29—4,21° K die Kurve allmählich, dann aber sehr schnell sinkt, und daß bei 4,19° der Widerstand verschwunden ist. Der Kp. für Helium wurde bei dieser Temperaturbest. = 4,25° gesetzt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 799—802. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Leiden. Natuurk. Lab.)

LEINBACH.

Gregory Paul Baxter, Charles James Moore und Arthur Clarence Boylston, *Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Phosphors.* Zweite Mitteilung. *Analyse des Phosphortribromids.* (Erste Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 298; C. 1910. I. 1329.) Die Vff. beschreiben zunächst die Reinigung der benötigten Materialien. Besonderer Sorgfalt bedarf das Brom. *Phosphortribromid* wird in einem eigens hierzu konstruierten äußerst komplizierten App. hergestellt, die Einzelheiten desselben mögen aus dem Original ersehen werden. Der völlige Ausschluß von Feuchtigkeit, die zur B. von HBr und phosphoriger S. Anlaß geben kann, wird durch Synthese des Tribromids im Vakuum erreicht unter Verwendung völlig trocknen P und Br. Der Überschuß an Br wird durch Destillation im Vakuum entfernt. Aus einer großen Zahl von Bestst., deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, folgt als Molekulargewicht für Phosphortribromid 270,775 (Ag = 107,88), woraus das *Atomgewicht des Phosphors* sich gleich 31,027 ergibt. Ag = 107,87 ergibt für P 31,024. Die erhaltenen Resultate stimmen mit dem früher erhaltenen Wert 31,04 gut überein. Verss., das PCl_3 zur Atomgewichtsbest. zu benutzen, sind im Gange. Es ist gezeigt worden, daß die Fällung der Halogene aus den Phosphortrihalogeniden nach Zersetzung mit W. sicher erfolgen kann, wenn nur der größere Teil der phosphorigen Säure oxydiert ist. Ein Verf. zur Best. des Broms im PBr_3 durch Vergleich mit Ag und als AgBr ist beschrieben worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 259—74. März. [12/1.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 365—83. März. [19/1.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.)

STEINHORST.

J. Olie jr. und H. R. Kruyt, *Photoelektrische Erscheinungen bei Schwefelantimon (Antimonit).* (Vorläufige Mitteilung.) Die von JAEGER (Ztschr. f. Krystallogr. 44. 45; C. 1908. I. 4) beobachtete Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einfluß des Lichtes wurde von den Vff. auch bei künstlich durch Zusammenschmelzen unter Luftabschluß hergestellten Sb-S-Verbb. konstatiert. Die höchste photoelektrische Wrkg. schien die reine Verb. Sb_2S_3 zu besitzen. Die Lichtempfindlichkeit betrug in einigen Fällen bis ca. 400%, d. h. wenn man das Leitvermögen im Dunkeln gleich 100 setzte, so stieg es durch die Belichtung auf 500. Die Lichtempfindlichkeit ist damit von derselben Größenordnung wie

beim natürlichen Antimonit. Schon geringe Verunreinigungen beeinflussen die Lichtempfindlichkeit sehr bemerkbar. Vor allem konnte auch ein großer Einfluß mancher Glassorten, in denen Sb und S zusammengeschmolzen wurden, beobachtet werden. Dadurch, wohl aber auch durch S-Verluste erklärt es sich, daß beim Umschmelzen des natürlichen Antimonits gelegentlich die Lichtempfindlichkeit verloren ging. Schon ein S-Verlust von 0,5% macht den Antimonit lichtunempfindlich. Aus den Temperaturkoeffizienten des Dunkelleitvermögens haben sich Vff. noch ein Schmelzdiagramm des Systems Sb-S gezeichnet. Geht man darin von der Verb. Sb_2S_3 nach der S-Seite, so findet man mechanische Gemenge von S und Sb_2S_3 , geht man nach der Sb-Seite, so findet man zuerst ein sehr kleines Mischkrystallgebiet und dann ein Entmischungsgebiet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 692—95. 16/1. 1912. [30/12.* 1911.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Gilbert N. Lewis und **Frederick G. Keyes**, *Das Potential der Kaliumelektrode* in einer n. Lsg. von Kaliumion bei 25° ist 3,2084 Volt gegen die gleich Null gesetzte n. Kalomelektrode. Es ist das die Summe aus 2 Werten: 1. 2,1603 Volt, dem Potential von 0,2216% Kaliumamalgam gegen n. Kaliumion, u. 2. 1,0481 Volt, dem Potentialunterschied zwischen Kalium und 0,2216% Kaliumamalgam in einer Lsg. von Kaliumjodid in Äthylamin. Der Temperaturkoeffizient der EMK. der Zelle mit K und K-Amalgam als Elektroden ist zwischen 25 und 0° —0,000272 Volt pro Grad; daher beträgt die Lösungswärme von Kalium in Quecksilber nach der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung: $E - Q/F = T dE/dT$ 26050 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 119—22. Febr. 1912. [29/11. 1911.] Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

C. Matignon und **Lassieur**, *Einwirkung des Stickstoffs und Sauerstoffs auf Magnesium*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 262—64. 20/3. — C. 1912. I. 708.)

DÜSTERBEHN.

C. James, **F. M. Hoben** und **C. H. Robinson**, *Neue Verbindungen von Samarium und Neodym*. Vff. haben eine Reihe von Salzen des *Samariums* u. *Neodyms* hergestellt. *Samariumäthylsulfonat*, $(C_2H_5 \cdot SO_3)_6 \cdot Sm_2 \cdot 6H_2O$. Äthylschwefelsäure wird nahe dem Kp. nach und nach mit kleinen Mengen Sm_2O_3 versetzt, bis kein Oxyd mehr in Lsg. geht; der ungelöste Teil des Oxyds wird durch Zusatz von etwas mehr S. in Lsg. gebracht. Nach kurzem Aufkochen, Filtrieren und Einengen auf dem Wasserbade läßt man in der Kälte das Salz auskrystallisieren. Das Salz entsteht in Form hellgelber Krystalle, die in W. und A. ll. sind, unl. in Aceton und Ä. Beim Erhitzen tritt Verkohlung ein, unter Erzeugung eines knoblauchartigen Geruches. Das Krystallwasser entweicht beim Erwärmen auf 100° vollständig. Analog sind die nachfolgenden Verbb. erhalten: *Samariummethylsulfonat*, $(CH_3 \cdot SO_3)_6 Sm_2 \cdot 7H_2O$. Schwachgelbe Krystalle, in W. und A. ll., wl. in Aceton unl. in Ä. Beim Erwärmen auf 100° entweichen 6 Mol. Krystallwasser. — *Samariumpropylsulfonat*, $(C_3H_7 \cdot SO_3)_6 \cdot Sm_2 \cdot 9H_2O$. Pulverförmige gelbliche M. L. in W., A. und Aceton, unl. in Ä. Bei 100° entweichen 8 Mol. Krystallwasser. — *Samariumisobutylsulfonat*, $(C_4H_9 \cdot SO_3)_6 Sm_2 \cdot 7H_2O$. Bei zweitägigem Erwärmen auf 100° entweichen 5 Mol. Krystallwasser. — *Samariumcamphersulfonat*, $(C_{10}H_{16}O \cdot SO_3)_6 Sm_2 \cdot 10H_2O$. Sehr kleine, aus A. umkrystallisierbare Krystalle von schwach gelber Farbe. Sl. in W., A. und Aceton, unl. in Ä. Bei 100° entweicht das gesamte Krystallwasser. — *Samariummethantrisulfonat*, $[CH(SO_3)_2]_2 Sm_2 \cdot 16H_2O$. Aus Methantrisulfosäure und Sm_2O_3 . Nach eintägigem Stehen scheiden sich gelbe, durchscheinende Krystalle ab, die in W. l. sind. Unl. in A., Ä. u. Aceton. Das Salz ist äußerst stabil. Eine Zers. tritt selbst beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 ,

nicht ein. Nach längerem Erwärmen auf 100° entweichen 2 Mol. Krystallwasser. — *Samarium-1,3,4-m-xylolsulfonat*, $[C_8H_5(CH_3)_2 \cdot SO_3]_3 Sm_2 \cdot 7H_2O$. Kleine, äußerst schwach gelbe Krystalle, l. in W. und A., unl. in Aceton und Ä.

Samariumglykollat, $(CH_2 \cdot OH \cdot COO)_6 \cdot Sm_2$. Glykokollsäure wird langsam mit Samariumhydroxyd versetzt, nachdem erwärmt und filtriert ist, läßt man erkalten, wobei sich das Salz in Form eines äußerst dichten Nd. absetzt. Vom Yttriumglykollat unterscheidet sich die Verb. durch das Fehlen des Krystallwassergehaltes.

— *Samariumkakodylat*, $[(CH_3)_2 \cdot AsO_2]_6 \cdot Sm_2 \cdot 16H_2O$. Durch Kochen von Kakodylsäure mit dem Hydroxyd herstellbar. Weiße Krystalle, l. in h. W., unl. in A. und Aceton. Das gesamte Krystallisationswasser entweicht in 3 Stdn. bei 100°.

— *Samariumäthylendisulfonat*, $[C_2H_4(SO_3)_2]_3 Sm_2 \cdot 4H_2O$. Durch Sättigen von Äthylendisulfosäure mit Sm_2O_3 . Das Salz scheidet sich aus der schwach sauren Lösung leicht aus. Gelbe, durchscheinende Krystalle, l. in W., ll. in A., unl. in Aceton.

— *Samariumäthylglykollat*, $(C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COO)_6 Sm_2 \cdot 18H_2O$. Gelbe, durchscheinende Krystalle. — *Samariumcitraconat*, $\left[\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot COO \\ | \\ CH \cdot COO \end{array} \right]_3 Sm_2 \cdot 12H_2O$. Durch Sättigen

von Citraconsäure mit Sm_2O_3 erhalten. — *Samariumsulfoacetat*, $\left[\begin{array}{c} CH_2 \cdot SO_3 \\ | \\ COO \end{array} \right]_3 Sm_2$, wie das *Samariumhydroxyäthansulfonat*, sind nicht krystallinisch erhalten.

Neodymmethylsulfonat, $(CH_3 \cdot SO_3)_6 Nd_2 \cdot 7H_2O$. Die beschriebenen Neodymsalze sind analog den Samariumsalzen hergestellt. Krystalle sll. in W., l. in A. u. wl. in Aceton, unl. in Ä. 6 Mol. Krystallwasser entweichen beim Erwärmen auf 100°.

— *Neodymethylsulfonat*, $(C_2H_5SO_3)_6 Nd_2 \cdot 6H_2O$. Krystalle von schwacher Amethystfarbe. Unl. in Aceton und Ä., l. in A., sll. in Wasser. — *Neodympropylsulfonat*, $(C_3H_7 \cdot SO_3)_6 Nd_2 \cdot 6H_2O$. Kleine Krystalle. Sll. in W., l. in Aceton und A. Bei 100° entweichen 5 Mol. Wasser. — *Neodymisobutylsulfonat*, $(C_4H_9 \cdot SO_3)_6 Nd_2 \cdot 8H_2O$. Voluminöse, schwach amethystfarbene Krystalle. L. in A., sll. in W. — *Neodym-äthylendisulfonat*, $[C_2H_4(SO_3)_2]_3 Nd_2 \cdot 10H_2O$. Große, amethystartige Krystalle, unl. in A. u. Aceton, sll. in W. Beim Erwärmen auf 100° für längere Zeit entweichen 6 Mol. Krystallwasser. — *Neodymmethantrisulfonat*, $[CH(SO_3)_3]_3 \cdot 14H_2O$. Schwach amethystfarbene Krystalle, unl. in A., Aceton und Essigsäure, sll. in W. Die Löslichkeit zeigt, wie es auch bei den anderen Sulfonaten der Fall ist, wenig Unterschiede bei Zimmertemperatur und bei 100°. Das Trisulfonat ist analog den anderen Salzen dieser S. sehr stabil, rauchende HNO_3 zersetzt es selbst unter Druck bei hoher Temp. nicht. *Neodymcamphersulfonat*, $(C_{10}H_{15}OSO_3)_6 Nd_2 \cdot 17H_2O$. Flockiges, schwach amethystfarbenedes Pulver, l. in A. und Aceton, sll. in W. Es scheinen verschiedene Hydrate zu existieren. — *Neodym-1,3,4-m-xylolsulfonat*, $[C_8H_5(CH_3)_2 \cdot SO_3]_3 Nd_2 \cdot 2H_2O$. Krystalle von schwacher Amethystfärbung, unl. in Aceton, wl. in A. u. l. in W. — *Neodym-m-sulfobenzoat*, $\left(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} SO_3 \\ | \\ COO \end{array} \right\rangle \right)_3 Nd_2 \cdot 9H_2O$; schwach

gefärbte Krystalle l. in A. und Aceton, sll. in W. — *Neodymchinat*, $[C_6H_7(OH) \cdot COO]_6 Nd_2 \cdot 11H_2O$. Aus Chinasäure und $Nd_2(OH)_6$. Schwach amethystfarbenedes Pulver, ll. in W. — *Neodymanisat*, $(C_6H_4 \cdot CH_3O \cdot COO)_6 Nd_2$. Aus einer schwach sauren Lsg. von anissaurem Natrium und Nd_2Cl_6 . Gelber Nd., unl. in Wasser. — *Neodymoxanilat*, $(C_6H_5NHOCO)O)_6 Nd_2 \cdot 5H_2O$. Unl. Masse. — *Neodymkakodylat*, $[(CH_3)_2AsO_2]_6 Nd_2$. Weiche, asbestartige Krystalle, unl. in A. und Aceton, ll. in k. W. und l. in h. W. — *Neodymhydroxyäthansulfonat* ist nicht in Form von Krystallen erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 276—81. März. [8/1.]; Chem. News 105. 121—22. [15/3.] Durham. New Hampshire. Chem. Lab. of New Hampshire College.)

STEINHORST.

Ch.-Ed. Guillaume, Über die Ausdehnbarkeit des Handelsnickels. Nachdem

Vf. früher auf Grund seiner Unterss. das Nickel zur Anfertigung von Längenmaßen wegen seiner Stabilität, Dauerhaftigkeit, seines hohen Elastizitätsmoduls, seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und besonders wegen seiner Ausdehnbarkeit, die viel kleiner als die des Messings und der Bronze ist, empfohlen hatte, trat nach Entdeckung der Anomalie der Nickelstahle bei der Ausdehnung ein Rückgang des Interesses für die Anwendung dieses Metalles ein. Indessen sind die Unzuverlässigkeiten, die sich aus dieser Instabilität ergeben, stark übertrieben, und das Nickel läßt sich für gewisse Zwecke wohl anwenden, vor allem dann, wenn man sich, ohne eine allzu starke Ausdehnung zu befürchten, von wiederholten Eichungen freimachen will. Daß sich Maßstäbe aus Handelsnickel im Laufe der Zeit nur wenig u. regelmäßig ändern, zeigen Bestst. der Konstanten α und β der quadratischen Gleichung der Ausdehnung zwischen 0 und 38° an Nickelstäben, die zum Teil seit dem Jahre 1891 aufbewahrt werden. Für die Maßstäbe seit 1898 ergibt sich $\alpha = 12,534 \cdot 10^{-6}$, $\beta = 5,66 \cdot 10^{-9}$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,012 \cdot 10^{-6}$ für α . Diese Koeffizienten sind praktisch identisch mit denjenigen, welche E. H. TUTTON bei reinem Nickel erhalten hatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 748—51. [18/3.*]) MEYER.

C. van Rossem, *Die Wasserlöslichkeit von sehr wenig löslichen Salzen, insbesondere von Silberchlorid.* Es wird die Best. der Löslichkeit von Chlorsilber in W. mittels des Leitvermögens und mittels einer Best. der EMK. eines Konzentrationselementes beschrieben. Nach der ersten Methode findet man, daß sich bei 18° im Liter W. $1,020 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalent AgCl lösen, nach der zweiten bei 18° $1,019 \cdot 10^{-5}$, bei 25° $1,429 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalent. (Chemisch Weekblad 9. 203—9. 9/3. [Februar.] DELFT.) LEIMBACH.

Organische Chemie.

G. Chavanne, *Über die Äthylenisomerie des Dichloracetylens.* Das käufliche Dichloracetylen vom Kp. 52° , bzw. 55° ließ sich durch Fraktionierung in die beiden stereoisomeren Dichloracetylene, Kp.₇₈₀ 49° u. Kp.₇₈₀ $60,2^\circ$, zerlegen. Beide Dichloracetylene fixieren im Sonnenlicht augenblicklich 2 Atome Brom unter B. ein und desselben *Dichlorärbromäthans*, Kp.₇₈₀ 195° , Kp.₁₅ $79-79,5^\circ$, F. -26° . Wahrscheinlich tritt im Augenblick der Fixierung des Broms durch das eine der Dichloracetylene Isomerisierung ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 776—77. [18/3.*]) DÜSTERBEHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der aliphatischen Alkohole auf nassem Wege durch Schwefelsäure.* (Vgl. SENDERENS u. ABOULENC, S. 22.) Werden die aliphatischen Alkohole in Ggw. von 3—4 Vol.-% H_2SO_4 zum Sieden erhitzt, so beobachtet man folgendes: Die tertiären Alkohole gehen von Anfang an vollkommen in die entsprechenden KW-stoffe über. So liefert das *Trimethylcarbinol* bei 83° glatt reines Isobutylen, *Dimethyläthylcarbinol* bei 102° reines Trimethyläthylen. — Von den sekundären Alkoholen ist *Isopropylalkohol* bei seinem Kp. gegen die erwähnte Menge von H_2SO_4 beständig, während *sekundärer Amylalkohol* (Methylpropylcarbinol) bei 118° zu ca. 80% in ein Gemisch von 1- und 2-Penten, *sekundärer Octylalkohol* bei 180° vollständig in ein Gemisch von α - und β -Octen übergeht. — Von den primären Alkoholen sind die ersten Glieder bis C_6 bei ihren Kpp. gegen 3—4 Vol.-% H_2SO_4 beständig. *Primärer Octylalkohol*, Kp. 190° , liefert dagegen bei seinem Kp. in Ggw. von 3—4% H_2SO_4 20% α -Octen, Kp. 122° , und 80% *dimeres Octen*, $C_{16}H_{32}$, Kp. $282-285^\circ$. — Die katalytische Wrkg. der H_2SO_4

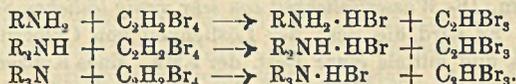
tritt also erst bei einer bestimmten Temp. ein, die bei den tertiären Alkoholen relativ niedrig, bei den sekundären Alkoholen bereits höher, bei den primären Alkoholen noch höher liegt. Die bei der Darst. des Äthylens notwendige große H_2SO_4 -Menge findet ihre Erklärung in der hierdurch erzielten, zur Katalyse notwendigen Temperatursteigerung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 777—79. [18/3.*])

DÜSTERBEHN.

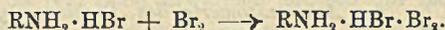
Georg Trier, *Über die Gewinnung von Aminoäthylalkohol aus Eilecithin* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 383; C. 1911. II. 1539). Vf. hat aus käuflichem *Eilecithin*, Lecithin ovo puriss. von MERCK, bei der durch Kochen mit verd. H_2SO_4 bewirkten Hydrolyse *Aminoäthylalkohol* in Form seines Goldsalzes, $C_2H_5ONaAuCl_4$, F. unter vorhergehendem Erweichen 188—190° ohne Zers., in nicht unbeträchtlicher Menge isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 496—98. 19/2. [5/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

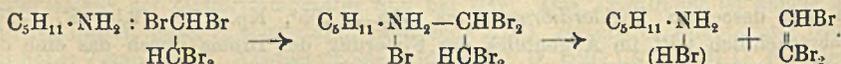
William M. Dehn, *Die Einwirkung von Tetrabrommethan auf organische Basen*. *Tetrabrommethan* (Acetylentetrabromid) wirkt auf organische Basen nach folgenden Gleichungen ein:



Die Einw. wird in wasserfreiem Ä. vorgenommen, die Salze der Basen scheiden sich aus, und das gebildete Tribrommethylen bleibt im Ä. gel. — *Tribrommethylen* wird am besten aus Acetylentetrabromid und Piperidin hergestellt, Kp. 163—164°, in nahezu quantitativer Ausbeute. Stellt man die halogenwasserstoffsauren Salze der Base durch Einw. von Halogenwasserstoffsäure auf die Basen her, so bildet sich oft eine Reihe von Nebenprodd., auch sind die Salze meist dunkel gefärbt durch Einw. von freiem Brom (aus HBr) unter B. von Perbromiden:



Der Mechanismus der B. der bromwasserstoffsauren Salze der Basen mit Hilfe von Acetylentetrabromid ist folgender:



Ammoniak bildet mit Tetrabrommethan NH_4Br . — *Äthylamin* gibt mit Tetrabrommethan Tribrommethylen (Kp. 163—165°) und das Hydrobromid der Base $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Doppelsalz mit Quecksilberbromid. F. 91°. Krystalle, sll. in A. u. W., unl. in Ä. — *Diäthylaminhydrobromid*, $(C_2H_5)_2 \cdot NH \cdot HBr$. F. 205°. Doppelsalz mit $AuBr_3$: Kleine, rote Nadeln, ll. in W. F. 162°. Doppelsalz mit $HgCl_2$: Nadeln. F. 120°. — *Triäthylaminhydrobromid*, $(C_2H_5)_3 \cdot N \cdot HBr$. Flockige Krystalle. Goldbromiddoppelsalz: Rote, flockige Krystalle. F. 140°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Schöne Büschel langer, weißer Nadeln. F. 109°. — *Dipropylaminhydrobromid*, $(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot HBr$. Schöne perlmuttartige Blättchen. F. 271°. Goldbromiddoppelsalz: Fächerartige Büschel roter Nadeln. F. 119°. Doppelsalz mit $HgBr_2$: Lange, weiße Nadeln vom F. 109°. — *Tripropylaminhydrobromid*, $(C_3H_7)_3 \cdot N \cdot HBr$. Kleine, weiße Nadeln vom F. 180°. Goldbromiddoppelsalz: Kleine, prismatische Nadeln, swl. in W. F. 149°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Weiße, glänzende Nadeln. F. 104°. — *Isobutylaminhydrobromid*, $C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Kleine, weiße Flocken. F. 138°. Goldbromiddoppelsalz: Nadeln, ll. in W. F. 154°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Lange, durchscheinende rechtwinklige Platten. F. 164°. — *Diisobutyl-*

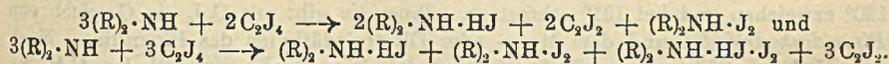
aminhydrobromid, $(C_4H_9)_3 \cdot NH \cdot HBr$. Perlenartige Flocken. F. 313°. Goldbromiddoppelsalz: Rechtwinklige Platten. F. 245°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Perlenartige, weiße Flocken. F. 60°. — *Amylaminhydrobromid*, $C_5H_{11} \cdot NH_2 \cdot HBr$. Perlmutterartige Schuppen. F. 243°. Goldbromiddoppelsalz: Nadeln, sll. in W. F. 105°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Federartige M. glänzender weißer Platten. F. 213°. — *Diisoamylaminhydrobromid*, $(C_6H_{11})_2 \cdot NH \cdot HBr$. Schöne perlmutterartige Blättchen. F. 315°. Goldbromiddoppelsalz: Lange, federartige Nadeln. F. 220°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Durchscheinende Blättchen. F. 97°. — *Allylaminhydrobromid*, $C_3H_5 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Hygroskopische Nadeln vom F. 91°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Weiße Flocken. F. 115°. — *Benzylaminhydrobromid*, $C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Perlmutterartige Blättchen. Quecksilberbromiddoppelsalz: Transparente rhombische Platten, die sich wie Seife anfühlen und bei 211° schm. — *Dibenzylaminhydrobromid*, $(C_7H_7)_2 \cdot NH \cdot HBr$. Perlmutterartige Blättchen. Goldbromiddoppelsalz: Orangefarbenes, in W. unl. Pulver vom F. 165°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Perlenartige weiße Flocken vom F. 145°. — *Pyridinhydrobromid*, $C_5H_5N \cdot HBr$. Rotgelbe Krystalle, l. in W. F. 212°. Quecksilberbromiddoppelsalz: Rechtwinklige Platten mit Prismen vom F. 152°. — *Picolinhydrobromid*, $C_6H_7N \cdot HBr$. Quecksilberbromiddoppelsalz: Grobe, weiße Nadeln. F. 88°. — *Piperidinhydrobromid*, $C_6H_{11}N \cdot HBr$. Voluminöser Nd. Quecksilberbromiddoppelsalz: Durchscheinende, hexagonale Platten oder lange Nadeln. F. 143°. — *Phenylhydrazinhydrobromid*. Glänzende, weiße, rhombische Platten oder Nadeln. F. 188°.

Tritt die Ausscheidung der Hydrobromide im Dunkeln nicht ein, so muß die Reaktionsmasse ins Sonnenlicht gestellt werden. Die Einw. von Tetrachloräthan, Tetraiodäthylen, Chlor-, Brompikrinsäure, Tribromphenol, Perchlorbenzol, Jodoform etc. auf organische Base wird vom Vf. studiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 286—90. März 1912. [18/12. 1911.] Seattle, Wash. Chem. Lab. of the Univ. of Washington.)

STEINHORST.

William M. Dehn, *Die Einwirkung von Tetraiodäthylen auf organische Basen.*

Die Einw. von CCl_4 und Dijodacetylen auf organische Basen ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1588 u. 1598; C. 1911. II. 1813 u. 1814) studiert worden. Ein Molekül der Base verbindet sich mit ein oder zwei Molekülen Tetraiodäthylen unter B. „molekularer Verb.“. Die Einw. von Tetraiodäthylen auf organische Basen verläuft nicht einheitlich im Sinne folgender Gleichungen:



Die B. von Perjodiden gibt zur Entstehung dunkelgefärbter Reaktionsprodd. Veranlassung. Das Isolieren der reinen Verb. aus den Gemischen ist sehr schwierig. Die Perjodide, Tetraiodäthylen und Dijodacetylen sind in Ä. l. Die beiden Typen der Verb. aus Base und Tetraiodäthylen sind in Ä. unl., aber l. in Chlf. Die Salze der Base sind in Ä. und Chlf. unl., in A. und W. l. Die Verb. des Typs $R_3 \cdot NH \cdot (C_2J_4)(C_2J_2)$ sind in den organischen Lösungsmitteln unl. und geben mit W. Tetraiodäthylen und Dijodacetylen. Demnach werden die erhaltenen Krystalle — aus der Einw. äquimolekularer Mengen Base und Tetraiodäthylen in wasserfreiem Ä. — nach dem Waschen mit Ä. mit Chlf. extrahiert und danach mit absol. A. behandelt. Das verwendete Tetraiodäthylen wird durch Jodieren von Dijodacetylen in PAe. erhalten. 47 g der Verb. sind bei 19° in einem Liter Ä. l., diese Lsg. wird bei den nachstehenden Rkk. verwendet. Der F. wird in zugeschmolzenen Röhren bei schnellem Erhitzen bestimmt. Die Einw. von Sonnenlicht befördert die Rk.

Äthylamin gibt bei der Einw. von Tetraiodäthylen *Äthylamin ditetraiodäthylen*,

$C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot (C_2J_4)_2$, lange, weiße Nadeln, F. 133° (bei 122° tritt Sintern ein), und *Äthylamin-tetrajäthylen*, $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot C_2J_4$, durchscheinende, rechtwinklige Krystalle vom F. 155°. In feuchter Luft zerfallen beide Körper unter B. von C_2J_4 , C_2J_2 und *Äthylaminhydrojodid*, $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HJ$. Perlmutterartige Blättchen, ll. in A., unl. in Ä., F. 167°. Quecksilberjodiddoppelsalz: Grobe, glänzende, lichtgelbe, prismatische Nadeln, F. 136°. Aus *Diäthylamin* wird analog *Diäthylamin-tetrajäthylen*, $(C_2H_5)_2 \cdot NH \cdot C_2J_4$, erhalten. Schöne, durchscheinende, rechtwinklige Tabletten, die bei 146° dunkel werden und bei 158° schmelzen. Mit W. resultiert das zugehörige Hydrojodid, neben HJ, C_2J_2 und C_2J_4 , in Form von Platten oder Nadeln, ll. in Chlf., F. 165° (unscharf). Quecksilberjodiddoppelsalz: Lange, durchscheinende Nadeln vom F. 115°. *Triäthylamin-tetrajäthylen* resultiert analog aus Chlf. oder Eg. in Form durchscheinender, prismatischer Nadeln, die bei 120° dunkel werden und bei 132° (unscharf) schmelzen. Mit W. resultiert wiederum das Hydrojodid, kurze, prismatische Nadeln, die bei 150° sintern und unter Zers. bei 173° schmelzen. Quecksilberjodiddoppelsalz: Hellgelbe Flocken, F. 84°.

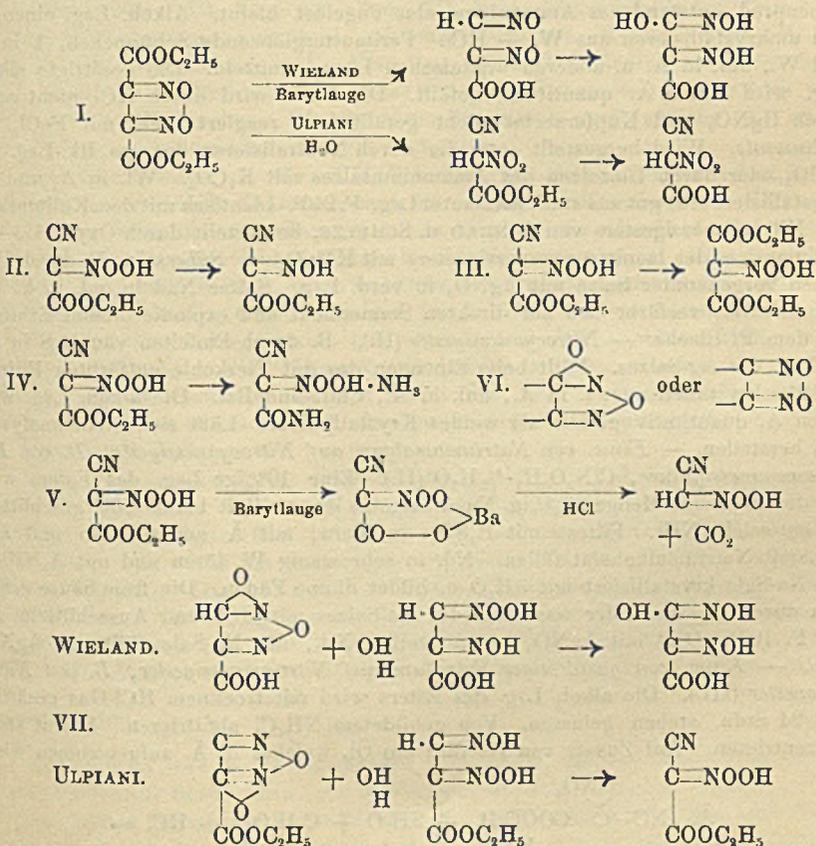
Isopropylamin-tetrajäthylen, $C_3H_7NH_2(C_2J_4)_2$. Kurze, durchscheinende Prismen aus Chlf., F. 160°. Mit W. wird das Hydrojodid gebildet. *Dipropylamin-tetrajäthylen*, $(C_3H_7)_2NH(C_2J_4)_2$. Aus Chlf. glänzende, weiße, prismatische Nadeln oder Flocken, die bei 116° erweichen und bei 130° schmelzen. Mit W. resultiert das zugehörige Hydrojodid, perlenartige, weiße Flocken, ll. in A., unl. in Ä. F. unter Zers. 229°, bei 220° tritt Erweichung ein. Quecksilberjodiddoppelsalz: Farblose Blättchen, F. 81°. *Diisopropylamin-tetrajäthylen*, $(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot C_2J_4$. Aus Chlf. Nadeln oder Platten, die bei 137° dunkel werden und bei 150° schmelzen. Mit W. erhält man das zugehörige Hydrojodid. Quecksilberjodiddoppelsalz: Farblose, rhombische oder sechsseitige Platten oder hellgelbe Flocken, F. 110°. *Benzylamin-tetrajäthylen*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_2J_4$. Aus Chlf. lange, seidenartige Nadeln, F. 115°. Mit W. resultiert das zugehörige Hydrojodid in Form perlenartiger Flocken, die bei 150° dunkeln und bei 162° schmelzen. Quecksilberjodiddoppelsalz: Kleine, hellgelbe, glänzende Nadeln oder Prismen, F. 134°.

ω-Phenyläthylamin gibt mit C_2J_4 die Verb. $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot NH_2(C_2J_4)(C_2J_2)$, F. 138° unter Zers. Aus dem in A. l. Teil der Reaktionsmasse resultiert nach dem Konzentrieren C_2J_4 und nach dem Extrahieren mit Ä. *ω-Phenyläthylaminhydrojodid*, perlenartige Flocken vom F. 267°, bei 245° tritt Dunkelfärbung ein. Quecksilberjodiddoppelsalz: Kleine, gelbe, kompakte, sechsseitige, prismatische Nadeln, die bei 120° erweichen und bei 131° schmelzen. *Piperidin* gibt mit C_2J_4 ein Gemisch von *Piperidinhydrojodid* und dem Mono- oder Ditetrajäthylen des Piperidins. Nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. resultiert das *Piperidin-tetrajäthylen*, $C_6H_{11}N \cdot (C_2J_4)_2$, weiße Nadeln vom F. 147°. Beim Behandeln mit W. entsteht das Hydrojodid, weiße Nadeln, die bei 172° erweichen. Quecksilberjodiddoppelsalz: Kleine, glänzende, weiße oder hellgelbe Nadeln vom F. 104°. *Chinolin-tetrajäthylen*, aus Chlf. oder absol. A. Nadeln vom F. 132°. Mit W. bildet sich das zugehörige Hydrojodid.

Pyridin gibt mit C_2J_4 einen in Chlf. swl., dunkel gefärbten Nd., *Triphenylphosphin* gibt einen weißen, körnigen, klebrigen Nd., F. 115°, *Triäthylstibin* weiße Krystalle, *p-Phenyldiamin* einen blauschwarzen Nd., *Collidin* einen sofort ausfallenden Nd., *Picolin* grobe, dunkle Krystalle. PCl_5 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, As_2S_3 , $CH_3 \cdot AsH_2$ gaben keine einheitlichen Reaktionsprodukte. *Acetamid-tetrajäthylen*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2(C_2J_4)$. Goldene, rhombische Flocken vom F. 175°. Die Unters. wird fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 290—95. März. [2/1.] Seattle, Washington. Chem. Lab. of the Univ. of Washington.)

STEINHORST.

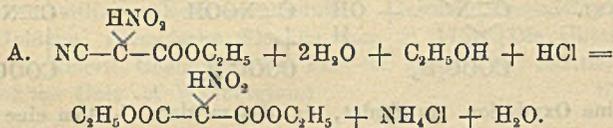
Abbau des *Furoxandicarbonesters*. (II. Mitteilung siehe C. 1905. II. 814.) Vf. wendet sich zunächst gegen die Behauptung WIELANDS (LIEBIGS Ann. 367. 80; C. 1909. II. 628), daß seine Arbeit nicht genügend experimentell belegt sei. Die Verschiedenheit der Resultate beim Abbau des Esters erklären sich aus der gänzlich verschiedenen Arbeitsweise. Während Vf. nur durch fortgesetztes Kochen mit W. arbeitet, wendet WIELAND zur Zersetzung Barytlauge an und erhält bei Anwendung von molekularen Mengen Baryt die *Furoxanmonocarbonsäure*, bei einem Überschuß von Baryt *Nitrosomalonydroxamsäure*, während Vf. durch fortgesetzte Behandlung mit sd. W. direkt *Nitrocyanessigester* und durch seine Verseifung mit Baryt die *Nitrocyanessigsäure* bekommt (Formel I.). Daß wirklich Nitrocyanessigester gebildet wird, ergibt sich aus folgendem: Behandelt man den Ester mit Natriumamalgam, so entsteht durch Reduktion *Isonitrosocyanessigester* (Formel II.). Beim Einleiten von trockner HCl in die alkoh. Lsg. von Nitrocyanessigester bildet sich *Nitromalonester* (Formel III.). Läßt man Nitrocyanessigester mit konz. wss. NH₃ stehen, so findet B. von *Ammoniumfulminurat* statt (Formel IV.). Durch Verseifen des Esters mit Barytlauge und Behandeln des *Bariumsalzes der Nitrocyanessigsäure* mit verd. HCl wird quantitativ CO₂ abgespalten unter B. von *Nitroacetonitril* (Formel V.). Die B. des Nitromalonesters und von Nitroacetonitril, wobei



überhaupt keine Oxydation stattfindet, da das mittlere C-Atom eine NO₂-Gruppe trägt, unterscheidet vor allem die Verb. des Vf. von denen WIELANDS, die durch

eine Oximidgruppe ausgezeichnet sind. Diese Verschiedenheiten sind nur dann zu erklären, wenn man für den *Monofuroxancarbonester* zwei isomere Formeln annimmt (Formel VI. und VII.). Doch glaubt sich Vf. zu der Behauptung berechtigt, daß der LIEBIG'schen *Fulminursäure* nur die Formel des *Nitrocyanacetamids* zuzuschreiben ist.

Experimenteller Teil. *Herstellung des Furoxandicarbonesters (Dinitroperoxyd- oder Glyoximperoxydbernsteinsäureester — Azidioxazindicarbonester).* Als beste Methode zur Herst. empfiehlt Vf. folgende: Acetessigester wird in die doppelte Menge roter, rauchender HNO_3 eingetropf. Nach Beendigung der Rk. wird die Mischung in einem Scheidetrichter solange mit reichlich W. geschüttelt, bis der Ester sich als bernsteinfarbiges Öl abscheidet. Man wäscht das Öl mit Sodalg. säurefreie und destilliert es bei stark vermindertem Druck. Kp._{15} 160° . — *Einw. von sd. W. auf Furoxandicarbonester. B. von Nitrocyanessigester. Ammoniumsalz des Nitrocyanessigesters.* 100 g des Esters kocht man in einem 4 l-Kolben mit 3 l W. auf dem Sandbad 24 Stdn. am Rückfluß, gießt von dem ungelösten ab und kocht so oft mit neuen Mengen W., bis alles gelöst ist. Die gelbliche Lsg. wird nach dem Neutralisieren mit NH_3 stark konzentriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz krystallinisch aus. Zur Reinigung wird mit A. aufgekocht, wobei als Nebenprod. entstandenes Ammoniumoxalat ungelöst bleibt. Alkoh. Lsg. einengen und umkrystallisieren aus W. + HCl . Perlmutterglänzende Schüppchen, l. in A. und W., unl. in Ä. u. anderen organischen Lösungsmitteln. Die gesättigte alkoh. Lsg. wird durch Ä. quantitativ gefällt. Die Verb. wird durch HCl nicht zers., durch HgNO_3 und Kupferacetat nicht gefällt und reagiert nicht mit FeCl_3 . — *Kaliumsalz.* Wird hergestellt entweder durch Neutralisieren der wss. Rk.-Lsg. mit K_2CO_3 oder durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit K_2CO_3 . Wl. in A. und W. Krystallisiert sehr gut aus stark salzsaurer Lsg. $\text{F. } 240^\circ$. Identisch mit dem Kaliumsalz des Nitrocyanessigesters von CONRAD u. SCHULZE, hergestellt durch Oxydation des Kaliumsalzes des Isonitrosocyanessigesters mit KMnO_4 . — *Silbersalz.* B. durch Umsetzen vorgenannter Salze mit AgNO_3 in verd. Lsg. Spitze Nadeln, wl. in k. W., ll. in w. W., verfärbt sich am direkten Sonnenlicht und explodiert beim Erhitzen auf dem Pt-Bleche. — *Nitrocyanessigester (II).* B. durch Einleiten von H_2S in die w. Lsg. des Ag-Salzes. Fällt beim Einengen des mit Tierkohle entfärbten Filtrats in Mikrokristallen aus; l. in A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl. Die alkoh. Lsg. wird durch Ä. quantitativ gefällt als weißes Krystallpulver. Läßt sich nicht analysenrein herstellen. — *Einw. von Natriumamalgam auf Nitrocyanessigester, B. von Isonitrosocyanessigsäure, $\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (II).* Eine 10%ige Lsg. des Esters wird mit der 10-fachen Menge 2 $\frac{1}{2}$ %ig. Na-Amalgams längere Zeit bei $50-60^\circ$ geschüttelt. Es entweicht NH_3 . Filtrat mit H_2SO_4 ansäuern, mit Ä. ausschütteln und äth. Lsg. mit Natriumalkoholat fällen. Nd. in sehr wenig W. lösen und mit A. fällen. Das Na-Salz krystallisiert mit $3\text{H}_2\text{O}$ u. bildet dünne Fäden. Die freie Säure erhält man durch Ansäuern der wss. Lsg. des Na-Salzes mit HCl und Ausschütteln mit Ä. $\text{F. } 103^\circ$. Gibt mit AgNO_3 einen weißen Nd., das Na-Salz fällt mit AgNO_3 gelb. — *Einw. von gasförmiger Salzsäure auf Nitrocyanessigester, B. von Nitromalonester (III).* Die alkoh. Lsg. des Esters wird mit trockenem HCl -Gas gesättigt und 24 Stdn. stehen gelassen. Von gebildetem NH_4Cl abfiltrieren. Filtrat stark konzentrieren. Auf Zusatz von W. fällt ein Öl, welches in Ä. aufgenommen wird.



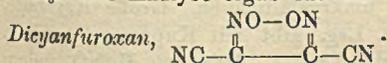
Konz., äth. Lsg. mit alkoh. NH_3 schütteln. Das Ammoniumsalz des Nitromalon-

esters fällt in glänzenden Splittern. F. 152° aus A. Wss. Lsg. mit verd. HCl ansäuern, mit Ä. ausschütteln. Nach dem Abdampfen hinterbleibt der Ester als ein in W. unl. Öl. Die B. läßt sich wie oben formulieren (s. A).

Aus der Formel ergibt sich, daß das mittlere C-Atom unzweifelhaft eine Nitrogruppe trägt, während die Verb. von WIELAND durch eine Isonitrosogruppe gekennzeichnet ist. — *Einw. von wss., konz. NH₃ auf Nitrocyanessigester, B. von Fulminursäure (IV).* Läßt man die wss. Lsg. des Ammoniumsalzes des Nitrocyanessigesters längere Zeit mit einer ammoniakalischen Lsg. von CuSO₄ stehen, so scheiden sich plötzlich prachtvolle violette Krystalle von *Ammoniumfulminat* aus. Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man nur die Lsg. des Esters in konz. NH₃ einige Tage stehen läßt. — *Verseifung des Nitrocyanessigesters, B. von Nitrocyanessigsäure (V).* Die wss. Lsg. des Esters wird mit Barytlaugelauwarm verseift. Nach einiger Zeit fällt das *Ba-Salz der Nitrocyanessigsäure* in hellgelben, derben Krystallen aus, unl. in W. u. organischen Lösungsmitteln, l. in stark verd. Mineralsäuren und Essigsäure unter Aufbrausen, jedoch läßt sich die freie Säure nicht aus den Lsgg. isolieren. — *Decarboxylierung von Nitrocyanessigsäure, B. von Nitroacetonitril (V).* Das Ba-Salz der Nitrocyanessigsäure wird durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge verd. HCl zers. CO₂ entweicht. Unter guter Kühlung mit Ä. ausziehen. Äth. Lsg. mit alkoh. NH₃ behandeln, ausfallendes *Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils* aus absol. A. umkrystallisieren. Kleine Nadeln, F. 135°, ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. Wss. Lsg. mit HCl ansäuern, mit Ä. ausziehen. Beim Abdampfen hinterbleibt ein gelbes Öl, das *Nitroacetonitril*, das sich nicht analysenrein erhalten ließ. Die wss. Lsg. ist intensiv gelb gefärbt, hat ebenso stark färbende Eigenschaften wie Pikrinsäurelsg.

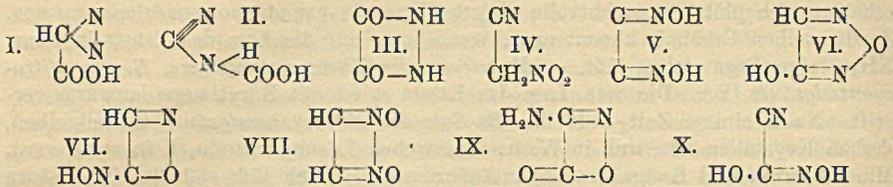
Über Verbindungen der Formel H₂(C₂N₂O₂). Von Verbb. der Formel H₂C₂N₂O₂ sind näher erforscht die Diazoessigsäure (I), die Cyanamidcarbonsäure (II.) u. das cyclische Hydrazid der Oxalsäure (III.). Je nachdem ein oder beide O-Atome mit N verbunden sind, sind noch 7 andere Strukturformeln möglich. Von diesen sind 5 bereits aufgestellt worden, u. zwar Nitroacetonitril von KEKULÉ (IV.), Dicarbyloxim von STEINER (V.), Oxyfuran von DIVERS (VI.) und von ARMSTRONG (VII.) und Glyoximperoxyd von SCHOLL und HOLLEMANN (VIII.), während IX. und X. noch nicht beschrieben sind. Diese Verbb. gewinnen großes Interesse im Vergleich mit den ähnlich zusammengesetzten Verbb. der Rohformel C₂H₂N₂O₂, die zum größten Teil genau erforscht sind. Nachfolgende Arbeit berücksichtigt die Verbb. der Formel C₂H₂N₂O₂.

Experimenteller Teil. *Über Nitroacetonitril (IV).* (Herst. u. Eigenschaften vgl. I. Teil des Ref.) Vf. hat die Verss. von STEINER über die B. von Nitroacetonitril (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1484) wiederholt, um den Körper, F. 40°, näher zu studieren. Er bildet ein weißes Krystallpulver, l. in A., Ä., Chlf., Aceton und Bzl., unl. in PAe. Die äth. Lsg. wird durch PAe. ölig gefällt; unl. in k. W., l. in w. W. unter Ausstoßung von die Schleimhäute stark reizenden u. betäubenden Dämpfen. Die wss. Lsg. fällt nicht mit Metallsalzen und färbt sich nicht mit FeCl₃. Die Analyse ergab für die Verb. die Formel C₄N₄O₂. Ist voraussichtlich

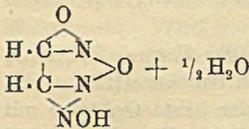


Zusammen mit A. de Dominicis. *Oxydation des Glyoxims.* Das Glyoxim wurde hergestellt durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Glyoxal. 10 bis 12 Stdn. stehen lassen und abgeschiedene Krystalle abfiltrieren. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Ausschütteln mit Ä. weitere Mengen gewinnen. Ausbeute 88% der Theorie. — *Oxydation mit Hypochlorit.* 10%ige NaOH-Lsg. wird mit Cl gesättigt, zugeben einer Lsg. des Glyoxims in 2%ig. NaOH. Die Farbe der Lsg.

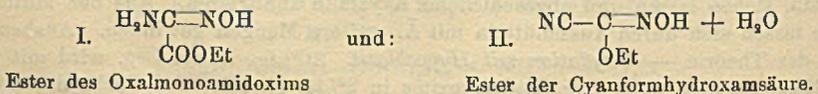
verändert sich, es tritt Temperaturerhöhung ein, Cl entweicht. Obwohl dies alles auf eine Rk. schließen ließ, so konnte doch kein Oxydationsprod. isoliert werden. — *Oxydation mit konz. HNO₃*. Glyoxim wird in kleinen Portionen unter Kühlung in Kältemischung in die fünffache Menge konz. HNO₃ (D. 1,47) eingetragen. Nach Beendigung der Rk. mit W. verdünnen und S. abstumpfen mit 50%ig. NaOH. Es konnte kein Oxydationsprod. gefaßt werden. — *Oxydation mit KMnO₄*. Eine gut gekühlte wss. Lsg. des Glyoxims wird tropfenweise mit einer Lsg. von KMnO₄ in h. H₂SO₄ versetzt. Die Lsg. färbt sich immer intensiver gelb, bis plötzlich ein



gelber Nd. ausfällt. Nadelförmige Kryställchen. Zers. sich ohne zu schmelzen bei 97°. So gut wie unl. in kalten Lösungsmitteln, zers. sich in W. von 50–60° unter Ausstoßen stechend riechender Gase u. Regenerierung von Glyoxim, F. 178°. Ist höchstwahrscheinlich das Mn-Salz eines sauren Oxydationsprod. des Glyoxims, da die Analyse einen Gehalt an Mn ergab. — *Oxydation mit Stickstofftetroxyd*. N₂O₄ hergestellt durch trockne Dest. von Pb(NO₃)₂ wird in Ä. gelöst u. unter Schütteln zu einer äth. Lsg. des Glyoxims gegeben. Die Mischung färbt sich gelb. Nach 10–12 Stdn. Lsg. auf dem Wasserbade stark konzentrieren, filtrieren. Gelbe, glänzende Krystalle, F. 104° unter Zers.; wl. in k. W., l. in W. von 40–50°, die Lsg. zers. sich bei höherem Erwärmen. A. wirkt genau so wie W. Die Lsg. in Aceton fällt auf Zusatz von Chlf. in silbrigglänzenden Blättchen. Läßt sich nicht analysenrein herstellen. Die erhaltenen Werte entsprechen am besten der Bruttoformel C₂H₃O₃N₃ + 1/2 H₂O. — *Ammoniumsalz*. Neutrales, scharlachrotes Krystallpulver mit 1/2 Krystallwasser, l. in W. und A., die Lsgg. zers. sich in der Wärme. Für die Verb. C₂H₃O₃N₃ + 1/2 H₂O ergibt sich mit aller Wahrscheinlichkeit unter Zugrundelegung der WIELANDSchen Furoxanformel nebenstehende Strukturformel.

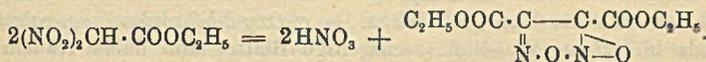


Zusammen mit N. Sciacca: *Einw. von Hydroxylamin auf Cyancarbonester*. Zur Herst. des Esters läßt man äquimolekulare Mengen von Oxamäthan und PCl₅ miteinander reagieren. Reaktionsprodukt mit PAe. behandeln. Nd. destillieren. Fraktion 115–116° bildet den Ester. In besserer Ausbeute erhält man die Verb. durch Dest. von gleichen Mengen Oxammethan und Phosphorsäureanhydrid. Ausbeute ca. 41% der Theorie. Seine alkoh. Lsg. wird mit alkoh. Hydroxylaminlsg. in molekularen Mengen gemischt, der A. vom Wasserbade abdestilliert, die sich abscheidende Krystallmasse in wenig W. gelöst und mit Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Ä. 2–3-mal aus W. umkrystallisieren. Große Krystalle, F. 99–100°, l. in W., Ä. und A. Die wss. Lsg. gibt mit Kupferacetat einen voluminösen, grünen Nd., FeCl₃ färbt intensiv rotviolett. AgNO₃ u. HgNO₃ geben keine Ndd. Die Analysenzahlen ergeben als Bruttoformel C₄N₂O₅H₃. Nach der Bildungsweise kommen zwei Strukturformeln in Betracht:



Formel II. könnte niemals die beiden Farbrkk. geben, außerdem war auch bei längerem Erwärmen kein Verlust an Krystallwasser zu konstatieren, so daß nur Formel I. in Betracht kommt. — *Verseifung des Esters des Oxalmonoamidoxims*. Die wss. Lsg. des Esters wird in n. NaOH gegossen (2 Mol. Lauge auf 1 Ester), Mischung 12 Stdn. stehen lassen, alsdann mit n. H₂SO₄ neutralisieren. Es fällt sofort ein feines Krystallmehl, fast unl. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln, F. 141° unter Zers. Wird beim Kochen mit W. zum größten Teil zers. Wss. Lsg. reagiert sauer, gibt mit Kupferacetat einen grünlichen Nd., färbt sich mit FeCl₃ tief rotviolett, fällt mit AgNO₃ (Nadeln), HgNO₃ und Bleiacetat, BaCl₂ und HgCl₂ geben keine Fällungen. Läßt sich nicht analysenrein darstellen. Die Verb. ist unzweifelhaft *Oxalmonamidoxim*. (Gazz. chim. ital. 42. I. 209—27 u. 243—63. 2/4. 1912. [29/8. 1911.] Portici. Landw.-chem. Station.) GRIMME.

A. Wahl, *Über den Dinitroessigsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1903. I. 501.) Nachzutragen ist folgendes: Der Dinitroessigester bildet sich ferner bei der Nitrierung des *Oximinonitroessigsäureäthylesters*, *Crotonsäureäthylesters*, *Dimethylacrylsäureäthylesters*, *Isoamylacetessigesters*, *β-Hexylcrotonsäureäthylesters* mittels rauchender oder absol. HNO₃, also bei der Einw. von HNO₃ auf Verbb. von der allgemeinen Formel RCH:CH·COOC₂H₅, RRC:CH·COOC₂H₅ und CH₂·CO·C:(CHR)·COOC₂H₅. — Unter dem Einfluß der Hitze zers. sich der Dinitroessigester in HNO₃ und *Furozandicarbonsäureäthylester*:



Die gleiche Zers. vollzieht sich auch spontan bei der Aufbewahrung des Esters in verschlossenen Gefäßen. — Die gleiche, bezw. analoge Zers. tritt auch bei der Nitrierung des sauren Malonesters und beim Oximinonitroessigester ein. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 421—30. März.) DÜSTERBEHN.

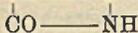
William Blum, *Die Hydrolyse von Natriumoxalat und ihr Einfluß auf die Neutralitätsprüfung*. Die Lsg. von reinem Natriumoxalat in W. ist alkal. $\frac{1}{10}$ -molare Natriumoxalatlsg. bringt mit Phenolphthalein eine Färbung hervor, welcher 4% Umwandlung des Indicators entspricht, $\frac{1}{6}$ -molare Lsg. verursacht 6% Umwandlung. Der wahrscheinlichste Wert für die H-Ionenkonzentration bei 18° in solchen Lsgg. ist $2,5\cdot 10^{-9}$, bezw. $2,0\cdot 10^{-9}$. Der Gebrauch feststehender Lsgg. von Phenolphthalein, Ammoniumchlorid und -hydroxyd, Natriumacetat, Borax und Salzsäure oder Glykokoll u. Natriumhydroxyd zur Best. der n. Alkalinität von Natriumoxalat ist ungenau entweder wegen der Unsicherheit der Konstantenwerte oder der abnormen Ionisations- u. Hydrolyseerscheinungen. Der Wert der Ionisationskonstante für Phenolphthalein ist wahrscheinlich weniger als $1,7\cdot 10^{-10}$ für Lsgg., in denen es in einer Ausdehnung von weniger als 8% umgewandelt ist. Beim Kochen zers. sich eine Lsg. von Natriumoxalat nicht bemerkbar. Glas wird leicht angegriffen, am wenigsten „Durax“-Glas. Handelsnatriumoxalat, bei 240° getrocknet, enthält NaHCO₃ oder selbst okkludiertes CO₂.

Um die Neutralität von Natriumoxalat zu erweisen, empfiehlt sich folgende Methode: In einer Flasche aus Quarz oder Duraxglas verdampft man 200 ccm W. in einem Strom von reiner CO₂-freier Luft bis auf 150 ccm, fügt genau 0,2 ccm 1%ig. alkoh. Phenolphthaleinlsg. und 4 g Na-Oxalat hinzu, kocht 10 Min. weiter und kühlt im Luftstrom auf Zimmertemp. ab. Die Lsg. hat jetzt, wenn das Salz rein war, eine Farbe, welche einer Umwandlung von 6% Phenolphthalein entspricht. Es ist das dieselbe Farbe, die auftritt, wenn man 0,2 ccm Phenolphthalein

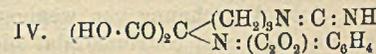
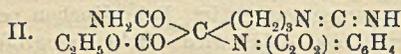
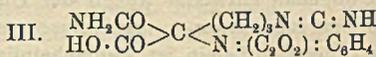
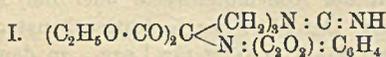
zu 150 cem W. mit 10 cem 0,1-n. NaOH-Lsg. hinzufügt und 9 cem dieser Lsg. auf 150 cem anfüllt. Jeder cem $\frac{1}{100}$ -n. S. oder Alkali, der notwendig ist, um die Vergleichsfärbung zu erreichen, zeigt die Ggw. von annähernd 0,04% NaHCO₃ oder 0,03% NaHC₂O₄ an. Man muß dann ein- oder zweimal in Pt umkrystallisieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 123—36. Febr. 1912. [29/11. 1911.] Washington. D. C. Bureau of Standards.)

LEIMBACH.

S. P. L. Sörensen, Margrethe Höyrup und A. C. Andersen, *Studien über Aminosäuresynthesen*. IX. Mitteilung. *Rac. Arginin (α -Amino- δ -guanido-*n*-valeriansäure) und die damit isomere α -Guanido- δ -amino-*n*-valeriansäure*. (VIII.: Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 250; C. 1908. II. 681.) A. Die beiden isomeren Monobenzoylornithine und die denselben entsprechenden Oxy- und Guanidoverbindungen. Der Inhalt dieses Abschnittes ist im wesentlichen schon nach einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 643; C. 1910. I. 1346) referiert worden, nachzutragen ist folgendes: α -Benzoylamino- δ -oxy-*n*-valeriansäure schm. bei 160° auf dem Bloc Maq. in 5 Sek., nicht, wie früher irrtümlich angegeben, bei 170°. — α -Monobenzoylamino- δ -guanido-*n*-valeriansäure (*synth. rac. Monobenzoylarginin*) ist ll. in verd. HCl oder H₂SO₄, wl. in NH₃, NaOH oder Ba(OH)₂. Sie reagiert neutral und ein Zusatz von neutralisiertem Formol ruft keine Änderung darin hervor. — *Rac. Argininkupfernitrat*, (C₆H₄N₄O₂)₂Cu(NO₃)₂ (+ aq.), bildet lufttrocken blaue Nadeln, verliert im Vakuum über H₂SO₄ W. und wird dabei violett. Sein Wassergehalt scheint bedeutend zu schwanken. — α -Oxy- δ -benzoylamino-*n*-valeriansäure, das Ba-Salz bildet aus W. + A. sechsseitige Blätter und flache Nadeln, u. Mk. Die freie S. C₁₂H₁₅NO₄ bildet nadelförmige, oft prismatische Krystalle, F. auf Bloc Maq. in 5 Sek. ca. 85°, ll. in W., A., wl. in w. Bzl. — α -Oxy- δ -amino-*n*-valeriansäure schm. in einer unten zugeschm. Haarröhre, Temperaturerhöhung 5° in der Minute, bei 190° (korr.), auf Bloc Maq. in 5 Sek. bei 212—215°, sie reagiert in wss. Lsg. neutral und läßt sich nach Formolzusatz wie eine einbasische S. glatt titrieren. — α -Guanido- δ -benzoylaminovaleriansäure ist zll. in w. W., wl. in k. W., swl. in A., Ä. — Die α -Guanido- δ -amino-*n*-valeriansäure bildet beim Kochen mit starker HCl kein α -Prolin. — Salzsäures α -Guanido- δ -amino-*n*-valeriansäureanhydrid, NH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CH·NH·C:NH, 2HCl



, entsteht aus α -Guanido- δ -benzoylamino-*n*-valeriansäure mit 33%ig. HCl bei 140—150°, prismatische Krystalle, aus absol. A. und $\frac{5}{1}$ -n. HCl, F. auf Bloc Maq. in 5 Sek. ca. 200°, ll. in W., zwl. in h. absol. A., unl. in Ä., das Pikrat, C₁₈H₁₈N₁₀O₁₅, bildet Nadeln u. sechsseitige, prismatische Krystalle aus w. W., F. auf Bloc Maq. in 5 Sek. 240—245°.



B. γ -Cyanamidpropylphthalimidmalonsäureverbindungen (von A. C. Andersen). (Vgl. Compt. rend. du Lab. de CARLSBERG 6. 137; Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 448; C. 1905. II. 398. 401.) γ -Cyanamidpropylphthalimidmalonester, C₁₆H₂₁N₃O₆ (I), B. aus γ -Brompropylphthalimidmalonester in Toluol mit Natriumcyanamid bei 105 bis 120°. Prismatische Krystalle, aus absol. A., F. auf dem Bloc Maq. in 5 Sek. 191°, unl. in W., wl. in k., zll. in w. absol. A., swl. in Ä., hat den Charakter einer einbasischen S., kann mit HCl oder NaOH gekocht werden, ohne daß wesentl. Mengen NH₃ abgespalten werden. — γ -Cyanamidpropylphthalimidmalonamidester, C₁₇H₁₈N₄O₅ (II), B. aus I. mit konz. NH₃-Wasser; halbkugelförmige, warzenartige

Krystallaggregate, u. Mk. prismatische, fast nadelförmige Krystalle, aus 70%ig. A. — γ -Cyanamidpropylphthalimidmalonamidsäure (III.), B. aus II. mit $\frac{1}{2}$ -n. Ba(OH)₂-Lsg. u. Fällen mit $\frac{5}{1}$ -n. HCl, prismatische, schräg oder dachförmig abgeschnittene Krystalle. — γ -Cyanamidpropylphthalimidmalonsäure (IV.), B. aus I. mit $\frac{1}{2}$ -n. Ba(OH)₂-Lösung, harte Masse, ll. in W., A., Aceton, Essigester; wl. in Ä., Bzl. (C₁₆H₁₀N₃O₆)₂Ba₂: Nadelchen u. Mk. — Es gelang nicht, aus den beschriebenen Cyanamidverbb. mit NH₃-Wasser, fl. NH₃ oder Ammoniumsalzen, Guanidoverbb. zu erhalten, ganz kleine Menge freien Guanidins ausgenommen. Eine Synthese des rac. Arginins wird daher wahrscheinlich auf diesem Wege wohl kaum möglich sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 44—94. 30/11. [12/10.] 1911. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.; Compt. rend. du Lab. de CARLSBERG 10. 114—61. 30/3. 1912.) BUSCH.

Mario Betti, *Über die Unterscheidung von Aldosen und Ketosen*. Vf. bespricht die bekannten Methoden zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen, die zum größten Teil auf der verschiedenen Resistenz gegen Oxydation basieren. So liefern z. B. die Ketosen mit Methylphenylhydrazin Osazone, während die Aldosen nur Hydrazone liefern. Genau so verhalten sie sich gegenüber allen anderen sekundären asymmetrischen Hydrazinen vom Typus $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > N-NH_2$. Bei den Säurehydraziden geht die Differenzierung noch weiter. Die Aldosen liefern wohlcharakterisierte Hydrazone, während die Ketosen nicht angegriffen werden. Vf. hat das Verhalten beider Körperklassen gegen β -Naphtholbenzylamin, (C₆H₅)CH·NH₂(C₁₀H₆OH) näher studiert. Die Base verbindet sich mit den Aldosen zu gut krystallisierenden Verbb. von Aldehydamintypus, während sie auf Ketosen ohne Einw. ist.

Experimenteller Teil. *Naphtholbenzylamin-d-mannose*, C₁₇H₁₃ON : C₆H₁₂O₆. 2,5 g rechtsdrehendes β -Naphtholbenzylamin ($[\alpha]_D = +58,90^\circ$) werden bei gelinder Wärme in A. gelöst und zu der Lsg. eine Lsg. von 1,80 g d-Mannose (F. 123°) in schwach verd. A. gegeben. Nach kurzem Stehen beginnt die strohgelbe Lsg. zu krystallisieren. Nach 12 Stdn. hat sich eine kompakte Krystallmasse abgeschieden. Ausbeute quantitativ. Krystalle mit Bzn. waschen u. aus sd. A. umkrystallisieren. Weiße Nadeln, F. 207—208° unter Zersetzung. — *Naphtholbenzylamin-d-galaktose*, C₁₇H₁₃ON : C₆H₁₂O₆. 1,80 g Galaktose (F. 166°) werden in möglichst wenig W. gel. und mit A. auf 150 ccm verd. In der Fl. 2,5 g der Base bei gelinder Wärme lösen. Abkühlen u. 2 Tage stehen lassen. Kleinste Krystalle, F. 205—206°, unl. in W., Bzn., Ä. und Lg., wl. in Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol. Aus viel sd. A. kleine, glänzende Prismen, F. 206° unter Zers. — *Naphtholbenzylamin-d-glucose*. Herst. analog den vorstehenden. Aus A. seidig glänzende Nadelchen, F. 192° unter Zers. — *Naphtholbenzylamin u. Formose*. Liefert kein krystallisiertes Prod., stets wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das gleiche war der Fall bei *d-Fructose*. — *d-Sorbinose* lieferte Krystalle, die wegen Materialmangels nicht analysiert werden konnten. — *Naphtholbenzylaminrhamnose*, C₁₇H₁₃ON : C₆H₁₂O₄. Herst. wie oben beschrieben. Körnige, weiße Krystalle, F. 192° unter Zers. — *Trennung von Dextrose und Fructose*. Eine Lsg. von je 0,9 g Dextrose und Fructose in W. + A. wurde mit einer lauwarmen alkoh. Lsg. von 2,5 g der Base vermischt. Nach 24 Stdn. zur Trockne verdampfen. Krystallmasse mit wenig W. verreiben. Abfiltrieren und Krystalle mit wenig W. waschen. Das Filtrat enthielt nur Lävulose. Krystalle aus viel A. umkrystallisieren, F. 192°. (Gazz. chim. ital. 42. I. 288—94. 2/4. 1912. [14/10. 1911.] Siena. Chem.-pharm. u. toxikolog. Lab. d. Univ.) GRIMME.

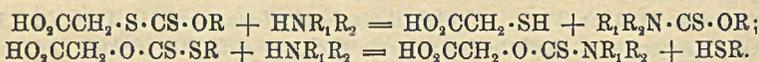
P. J. H. van Ginneken, *Zuckerlösungen und Kalk*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 421—39. April. — C. 1912. I. 128.) BUSCH.

Ernst Edw. Sundwik, *Xanthinstoffe aus Harnsäure*. IV. Mitteilung. *Eine ausgiebige Methode zur Darstellung des Xanthins und Hypoxanthins* (III. vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 25. 256; C. 1911. I. 1411). Aus 4 g Harnsäure erhält man beim Erhitzen mit ca. 150 g Glycerin und ca. 12 g wasserfreier Oxalsäure bis auf 200° 30–33% Xanthin. — Beim Erhitzen von Xanthin in überschüssiger NaOH mit Chlf. auf ca. 60–70° entsteht Hypoxanthin. — Wenn man die Chloroformmethode gebraucht (vgl. l. c.), so erhält man fast ausschließlich Hypoxanthin, nach der Oxalsäuremethode dagegen fast ausschließlich Xanthin; als Nebenprod. bei der Darst. des Xanthins treten beträchtliche Mengen von Melanurensäure auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 486–88. 19/2. 1912. [29/12. 1911.] Helsingfors. Physiol.-chem. Inst.)

BUSCH.

Bror Holmberg, *Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren*. (V. Mitteilung; IV. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 451; C. 1910. II. 164.) Es werden einige neue Thiocarbinglykolsäuren beschrieben. Sie geben bei der Oxydation schwefelfreie Carbaminglykolsäuren, beim Erhitzen mit Bromessigsäure isomere Carbaminthioglykolsäuren, und bei Anhydrierung, wenn sie am N noch H gebunden enthalten, oxazolartige Anhydride. Wegen der Reaktionsfähigkeit der Methylen- sowohl, als auch der Thiocarbonylgruppe können diese Anhydride weitere Umwandlungen erleiden, wie Kondensation mit Aldehyden, Addition von Piperidin, Natriumalkoholat usw.

Experimentelles. I. Rk. von Stickstoffbasen mit Thiocarbonylglykolsäuren. Die primäre Einw. von NH₃, primären oder sekundären Aminen besteht in der Abspaltung von Mercaptan und B. von Carbamin- oder Thiocarbaminsäureestern von Alkohol oder Glykolsäure:



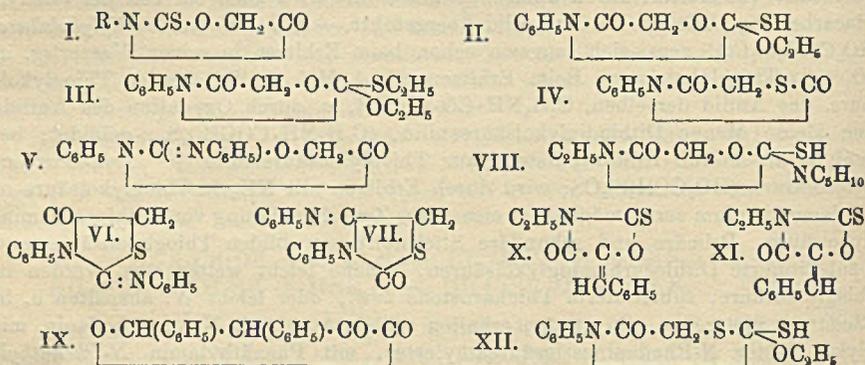
Abweichungen von diesem Schema können dadurch eintreten, daß die Thiocarbonylglykolsäure auch vom Lösungsmittel zers. wird, oder daß die Stickstoffbase auf entstandene Prodd. einwirkt, oder daß die gebildeten Carbaminsäurederivate mit dem Lösungsmittel oder mit noch nicht verbrauchter Base weiter reagieren oder in Anhydride übergehen. — Diese Rkk. sind hauptsächlich wertvoll für die Darstellung von Δ -Thiocarbaminsäurealkylestern oder Xanthogenamidderivaten aus Xanthenessigsäure, von Thiocarbinglykolsäuren aus der Äthyl- α , Δ -dithiocarbonylglykolsäure oder aus unsymm. Dithiocarbonyldiglykolsäure und von Dithiocarbamin-glykolsäureverbb., besonders Anhydriden, aus der Trithiocarbonyldiglykolsäure.

Äthyl- β -thiocarbonylglykolsäure, HO₂CCH₂·S·CO·OC₂H₅; wird von alkoh. Kali schnell in Thioglykolsäure, CO₂ und A. zers.; gibt mit alkoh. NH₃ Thioglykolsäure und Urethan. — Xanthogenessigsäure, Äthyl- Δ , β -dithiocarbonylglykolsäure, HO₂CCH₂·S·CS·OC₂H₅, spaltet sich beim Erhitzen in neutraler oder alkal. Lsg. in Thioglykolsäure, CO₂, H₂S und A.; Zwischenprod. ist Trithiocarbonyldiglykolsäure; mit wss. oder alkoh. NH₃ gibt sie Thioglykolsäure und Xanthogenamid, mit Anilin und A. Xanthogenanilid und durch eine Nebenrk. gebildeten Diphenylharnstoff; mit Phenäthylamin ein farbloses Öl, das zweifellos das Urethan C₆H₅(CH₃)CHNH·CS·OC₂H₅ vorstellt. — Äthyl- α , Δ -dithiocarbonylglykolsäure, HO₂CCH₂·O·CS·SC₂H₅; spaltet sich in neutraler oder alkal. Wasserlsg. in Glykolsäure, CO₂, H₂S und Äthylmercaptan. NH₃ und Amine geben damit Thiocarbinglykolsäuren und Äthylmercaptan. — Anilinsalz der Säure, C₆H₅NH₂·Ac; Krystalle; F. 77,5–78°; beim Erhitzen der S. mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff. — α , Δ -Dithiocarbonyldiglykolsäure, HO₂CCH₂·S·CS·OCH₂CO₂H; zers. sich in wss. Lsg. in Glykolsäure, CO₂, H₂S und Trithiocarbonyldiglykolsäure, welche letztere beim Erhitzen weiter zers. wird. Mit Äthylamin entsteht Äthylidithiocarbonylglykolsäure, vielleicht aus intermediär gebildeter

Trithiocarbondiglykolsäure. — Neutrales Anilinsalz der α, Δ -Dithiocarbondiglykolsäure, $2C_6H_5NH_2, Ac$; kuglige Aggregate von blaßgelben Blättchen; F. 97—97,5°; ll. in A. und Aceton, zwl. in Ä. und k. W. — Saures Anilinsalz, $C_6H_5NH_2, Ac$; grobkristallinische, blaßgelbe M.; F. 110—110,5° unter Gasentw.; ll. in A. u. Ä., zwl. in k. W. — Beim Erhitzen von 1 Mol. der S. mit 1 Mol. Anilin in wss. Lsg. verlaufen anfangs zwei Rkk. mit ungefähr derselben Geschwindigkeit, nämlich B. von Phenylthiocarbaminglykolsäure, $HO_2CCH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NHC_6H_5$, u. Thioglykolsäure, $HS \cdot CH_2CO_2H$, und Zers. der S. mit W. (vgl. oben); die Phenylthiocarbaminglykolsäure spaltet allmählich W. ab und geht in das Anhydrid über, und die Trithiocarbondiglykolsäure wird auch durch Anilin zers., wobei Phenylthiocarbaminglykolsäure, bzw. ihr Anhydrid, das Phenylrhodanin, entstehen; vielleicht wird auch etwas Phenylrhodanin dadurch gebildet, daß das Anilin direkt ein wenig von der α, Δ -Dithiocarbondiglykolsäure in Phenylthiocarbaminglykolsäure und Glykolsäure spaltet; durch weitere Zers. der Phenylthio- und möglicherweise auch der Phenylthiocarbaminglykolsäure entsteht s-Diphenylharnstoff, besonders bei einem Überschuß von Anilin; durch überschüssiges Anilin wird auch ein Teil der Phenylthiocarbaminglykolsäure in ihr Anilid übergeführt. — α, β -Dithiocarbondiglykolsäure, $(HO_2CCH_2S)_2CO$, zers. sich langsam schon beim Erhitzen in reiner Wasserlsg. in CO_2 und Thioglykolsäure. Beim Erhitzen mit 1 Mol. Anilin werden des Thioglykolsäure, das Anilid derselben, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2SH$, u. durch Oxydation des Anilids eine kleine Menge Dithiodiglykolsäureanilid, $(C_6H_5NH \cdot COCH_2)_2S_2$, gebildet; bei weniger als 1 Mol. Anilin entsteht nur Thioglykolsäureanilid. — *Trithiocarbondiglykolsäure*, $(HO_2CCH_2S)_2CS$; wird durch Erhitzen mit NH_3 in Thioglykolsäure u. Rhodan ammonium zers., möglicherweise unter Zwischenbildung von Dithiocarbaminglykolsäure. Primäre und sekundäre Stickstoffbasen bilden Thioglykolsäure und N-substituierte Dithiocarbaminglykolsäuren, welche leicht weiter zers. werden in Thioglykolsäure, substituierte Thioharnstoffe usw., oder leicht W. abspalten u. in *Rhodanine* übergehen. So wurden erhalten mittels Äthylamin N-Äthylrhodanin, mit Glykokollester N-Rhodaninessigsäureäthylester, mit Phenäthylamin *N-Phenäthylrhodanin*, $[C_6H_5CH(CH_3) \cdot N \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO]$, blaßgelbe, tafelförmige Krystalle (aus A.); F. 111—112°; mit o-Toluidin hauptsächlich Di-o-tolythioharnstoff u. wenig N-o-Tolyrhodanin, mit Hydrazin und Phenylhydrazin N-Amino-, bzw. N-Phenylaminorhodanin. — *Äthyltrithiocarbonglykolsäure*, $HO_2CCH_2 \cdot S \cdot CS \cdot SC_2H_5$; gibt, mit Anilin und W. erwärmt, Phenylrhodanin und Trithiokohlensäureester.

II. Über Thiocarbaminglykolsäuren. *Thiocarbaminglykolsäure*; Darst. aus 1 Mol. Äthyl- α, Δ -dithiocarbonglykolsäure und 3 Mol. 10%ig. NH_3 ; dicke Tafeln oder Blätter (aus W. oder A.); F. 111—112°; $K = 100$, $k = 0,113$; spaltet sich beim Kochen in neutraler oder alkal. Lsg. in Glykolsäure, CO_2 , H_2S u. NH_3 ; wird beim Erhitzen mit Mineralsäuren nicht verändert; geht mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid, das α -Keto- μ -thioketooxazolidin, über; kristallinisches Pulver; F. 143°; l. in W.; reagiert sauer; bildet mit W. leicht die S. zurück. — *Äthylthiocarbaminglykolsäure*, $HO_2CCH_2O \cdot CS \cdot NHC_2H_5$; aus Äthyl- α, Δ -dithiocarbonglykolsäure, Äthylaminhydrochlorid u. KOH; sternförmig gruppierte Nadeln oder Prismen (aus Bzl.); F. 97,5—98°; l. in ca. 15 Tln. W. bei Zimmertemp., ll. in h. W. unter schneller Anhydrierung; ll. in A., Ä. u. Eg. — $Ba(O_2CCH_2O \cdot CS \cdot NHC_2H_5)_2 + 3H_2O$; Tafeln. — Die S. geht beim Erhitzen in Lösungsmitteln leicht in das Anhydrid, das *N-Äthyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin* (vgl. I.), über; quadratförmige Tafeln (aus W.), Blätter (aus Essigsäure + W.); F. 40—40,5°; verflüchtigt sich allmählich, wobei ozonartiger Geruch auftritt; l. in h. W., all. in k. A., Ä. und Eg.; ll. in Alkali unter Säurebildung. — Die S. zers. sich beim Erhitzen in alkal. Lsg. unter Entw. von Äthylamin; mit Br geht sie in *Äthylcarbaminglykolsäure*, $C_2H_5NH \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CO_2H$, über;

Prismen (aus Ä.); F. 85—86°. — *Diäthylthiocarbaminglykolsäure*, $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH_2CO_2H$; entsteht mit Diäthylaminhydrochlorid analog der Monoäthylverb.; Prismen (aus A.); F. 90,5—91°. — Na-Salz; prismatische Krystalle. — $Pb[O_2CCH_2 \cdot O \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2]$; weiße, mkr. Nadeln. — Äthylester, Öl. — *Phenylthiocarbaminglykolsäure*; Darst. (vgl. oben); Prismen (aus Essigsäure) mit 1 Mol. Krystallessigsäure, die leicht verwittern und nach der Verwitterung bei 111—112° unter schwacher Gasentw. schmelzen; ll. in h. W. unter teilweiser Anhydrierung. — $Na \cdot O_2CCH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NHC_6H_5$; blumenkohlartig gruppierte Krystalle. — $Ba(O_2CCH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NHC_6H_5) \cdot 3H_2O$; Blätter oder Tafeln. — Anhydrid (*N-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin* vgl. I.); dicke Tafeln oder kurze Prismen (aus h. Essigsäure); F. 172—173°; swl. in h. W., wl. in A.; langsam l. in Soda; gibt beim Erhitzen in alkal. Lsg. Diphenylthioharnstoff, CO_2 , H_2S u. Glykolsäure; gibt mit NH_3 Phenylthioharnstoff, mit Anilin das Anilid, $C_6H_5NH \cdot COCH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ (vgl. auch α, Δ -Dithiocarbonydiglykolsäure); Nadeln (aus A.); F. 133—134°; zll. in Eg., unl. in W. — Die S. gibt mit Soda und $KMnO_4$ *Phenylcarbaminglykolsäure*, $HO_2CCH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$; F. 141—142°.



III. Über α -Keto- μ -thioketooxazolidine. Die oben beschriebenen Anhydride der Thiocarbaminglykolsäuren verhalten sich zu diesen SS. wie die Rhodanine oder α -Keto- μ -thioketothiazolidine zu den Dithiocarbaminglykolsäuren. Daher ist als einfachste u. wahrscheinlichste Konstitution die in der Überschrift genannte von der Formel I. oder eines Tautomeren davon anzunehmen. Die unten angegebenen Rkk. beweisen, daß der Schwefel außerhalb des Ringes gebunden ist. Sie entstehen im allgemeinen leicht aus den Thiocarbaminglykolsäuren und gehen viel weniger leicht wieder in dieselben über. Basische Eigenschaften fehlen ihnen vollständig. Sie geben Additionsprodd. mit Natriumalkoholat und Piperidin. Bei der Oxydation mit Br wird einfach S durch O substituiert, es entstehen α, μ -Diketooxazolidine (billigste Darst. von *N-Phenyl- α, μ -diketooxazolidin* aus *N-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin*). — *Additionsverb. aus N-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin und Natriumäthylat (N-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercaptooxazolidin)* (II.), Nadeln oder Prismen (aus A.), F. 73—73,5°. Das Na-Salz derselben bildet einen gallertartigen Brei von mkr., hygroskopischen Nadeln. — Mit Alkali wird A. abgespalten u. der Ring aufgespalten zu Phenylthiocarbaminglykolsäure. — Mit Äthyljodid gibt die Na-Verb. ein rotgelbes Öl, welches wohl den Äther III. darstellt, der sich aber leicht zers. in Phenylcarbaminglykolsäureanhydrid. Mit Chloressigester entsteht die analoge Verb. und als deren Zersetzungsprod. *N-Phenyl- α, μ -diketothiazolidin (Phenylsenfölessigsäure)* (IV.). Diese Rkk. veranschaulichen den Übergang einer Thiocarbonyl- in die isomere Carbothiolverb. Bei einem anderen Vers. mit Chloressigester wurde *Diphenylisohydantoin* (? V.) gebildet. Mit Chloracetanilid wurden schwach gelbliche

Krystalle (aus Eg.) vom F. 174—175° erhalten, die entweder *N*-Phenyl- α -keto- μ -phenyliminothiazolidin (VI.) oder *N*-Phenyl- α -phenylimino- μ -ketothiazolidin (VII.) sind. — Aus *N*-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin u. Natriumalkoholat entstehen Natriummercaptopid und das Na-Salz der Phenylthiocarbaminglykolsäure, bezw. Xanthogenanilid. — Aus *N*-Äthyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin u. Piperidin u. A. entsteht das Additionsprodukt, das *N*-Äthyl- α -keto- μ -piperidylmercaptooxazolidin (VIII.), Prismen (aus A.), F. 146—147°; mit verd. Alkali wird der Oxazolring auf- und Piperidin abgespalten. In gleicher Weise wird *N*-Phenyl- α -keto- μ -piperidylmercaptooxazolidin gebildet; Nadeln (oder Prismen) aus h. A.; F. 130—132°; l. in verd. KOH; fällt bei sofortigem Zusatz von Essigsäure wieder unverändert aus.

Aus *N*-Äthyl- oder *N*-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin, Benzaldehyd und Natriumäthylat bildet sich α -Keto- β,γ -diphenylbutyrolacton, $C_{16}H_{12}O_3$ (IX.), verzweigte Prismen (aus h. A.); die B. dieser Verb. erklärt sich durch primäre Kondensation des Oxazolidins mit Benzaldehyd zu einer β -Benzalverb., die sich intramolekular unlagert zu Phenylbrenztraubensäure; diese kondensiert sich mit neuem Benzaldehyd zu β - γ -diphenylvinylglyoxylsaurem Na, welches beim Erhitzen mit Essigsäure die Endverb. liefert. — Mit Piperidin als Kondensationsmittel entsteht dagegen die β -Benzalverb. des *N*-Äthyl- α -keto- μ -thioketooxazolidins, $C_{12}H_{11}O_2NS$, Tafeln oder dünne Prismen (aus h. A.); F. 94,5—95°. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine β -Benzalverb. der gleichen Zus. $C_{12}H_{11}O_2NS$, gelbliche, dünne Prismen oder Nadeln (aus h. A.); F. 137,5—138°. Die beiden Verb. dürften am einfachsten als cis-trans-Isomere von den Formeln X. u. XI. anzusehen sein. — Aus *N*-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidin, Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid kann die β -Benzalverb. des *N*-Phenyl- α -keto- μ -thioketooxazolidins dargestellt werden; goldgelbe, feine Nadeln (aus A. oder h. Essigsäure), F. 181,5—182°.

IV. Rhodanine. Aus dem Phenylrhodanin kann durch Einw. von Natriumalkoholat ein Äthoxymercaptopid dargestellt werden. Das beweist, daß das Rhodanin eine Thiocarbonylgruppe enthält u. stellt eine Bestätigung der Thiazolidinstruktur der Rhodanine dar. Auch ein Piperidylmercaptan dürfte entstehen, doch war es nicht möglich, dasselbe zu fassen. — Phenylrhodaninalkoholat oder *N*-Phenyl- α -keto- μ -äthoxymercaptothiazolidin (XII.); farblose, prismatische Nadeln (aus Bal. und PAe.); F. 61,5—62°; ll. in A., Ä. und CS₂; spaltet leicht A. ab unter Regenerierung von Phenylrhodanin; wird mit verd. KOH allmählich hydrolysiert zu Phenylthiocarbaminglykolsäure. — Aus *N*-Phenylrhodanin u. Piperidin entsteht Phenylpiperidylthioharnstoff, vermutlich als Spaltprod. eines intermediär gebildeten Piperidinsalzes eines *N*-Phenyl- α -keto- μ -piperidylmercaptothiazolidins. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 634—86. [Mai 1911.] Med.-chem. Inst. d. Univ. Lund.) BLOCH.

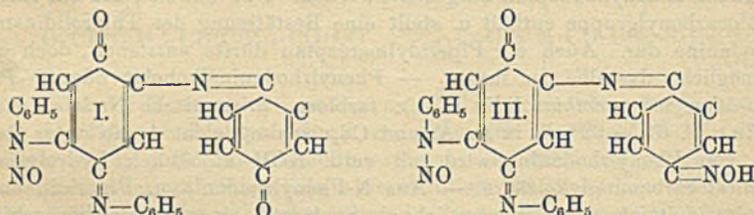
T. van der Linden, *Über die Addition von Chlor an Dichlorbenzole*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 898—904. 8/2. [27/1.]* — C. 1912. I. 1107.) HENLE.

Mario Betti und Giuseppe Del Rio, *Über (α)-p-Methoxyphenyläthylamin*. Derivate des Phenyläthylamins sind physiologisch äußerst wertvolle Verb., so z. B. Adrenalin, Hordenin, Tyrosin u. p-Oxyphenyläthylamin, das wirksame Prinzip des Mutterkorns. Bei allen ist die Wrkg. abhängig von der optischen Aktivität. Die Trennung der links- u. rechtsdrehenden Isomeren voneinander durch die Tartrate haben Vf. am (α)-p-Methoxyphenyläthylamin näher studiert. Die Base wurde hergestellt durch Einw. von Acetylchlorid auf Anisol in Gegenwart von AlCl₃ und Behandeln des p-Acetylanisoxims mit Natriumamalgam. Die freie Base ist ein farbloses, unangenehm riechendes, stark alkal. reagierendes Öl, welches rapid CO₂ aus der Luft anzieht. Seine alkoh. Lsg. wurde mit einer konz. alkoh. Lsg. von Wein-

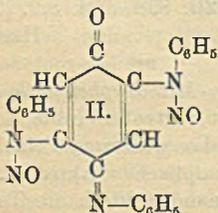
säure versetzt. Sofort beginnt die Krystallisation. Nach 12 Stdn. filtrieren und mit wenig A. waschen. Ausbeute quantitativ. 85 g wurden in sd. A. gel. Beim Abkühlen fällt eine kompakte, seidige Krystallmasse. Erwärmt man nach längerem Stehen vorsichtig, so geht ein Teil wieder in Lsg., während sandige Krystalle ungelöst bleiben. Beide Fraktionen wurden getrennt analysiert. — 1. Wenig lösliches Tartrat. Ungefähr 45% der Gesamtkrystallisation. Aus A. große, wohl ausgebildete, glänzende Krystalle, ll. in W. mit saurer Rk. Ist seiner Zus. nach das Bitartrat der Base $C_6H_{13}ON(C_4H_6O_6)$. Die 5%ige wss. Lsg. hatte bei 20° im 200 mm-Rohr $\alpha = +1,66^\circ$. Die Base wurde durch NaOH in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Der Abdampfrückstand wurde in Bzn. gelöst und polarisiert. $[\alpha]_D = +22,68^\circ$. Das wenig l. Tartrat entspricht also dem Symbol (\dagger). *Benzoylderivat*, lange, glänzende Nadeln, F. 129°. Die 1%ige Lsg. in absol. A. hatte im 400 mm-Rohr bei 20° $\alpha = +0,80^\circ$. — 2. Leichtlösliches Tartrat. Sandige Krystalle, der Formel nach ebenfalls das Bitartrat. 5%ige wss. Lsg. im 200 mm-Rohr bei 20° $\alpha = +1,16^\circ$. Freie Base $[\alpha]_D = -19,13^\circ$. Über die Tartrate war also die Trennung in die beiden Antipoden geglückt. — *Benzoylderivat*, F. 138°, $\alpha = -0,74^\circ$ (1%ige Lsg. in absol. A. im 400 mm-Rohr bei 20°). (Gazz. chim. ital. 42. I. 283—88. 2/4. 1912. [14/10. 1911.] Siena. Chem.-pharm. u. toxikol. Lab. d. Univ.)

GRIMME.

C. I. Istrati und M. A. Mihailescu, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclohexadien-2,5-on-p-phenimindiphenamin-2,5 (Dianilidochinonanil)*. (Vgl. ISTRATI, C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 742; C. 1902. II. 1447; ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 785; OSTROGOVICH u. SILBERMANN, Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 16. 127; C. 1908. I. 266.) Dianilidochinonanil gibt in Eisessig in der Kälte mit einem Überschuß von $NaNO_2$ eine dunkelrote Lsg., aus der sich ein carminroter, krystallinischer Nd. abscheidet. F. 180° unter Zers. Der Nd. wird mit Chlf. gel.



und das nicht angegriffene Ausgangsmaterial mit A. gefällt. Durch fraktionierte Krystallisation aus einem Gemisch von A. und Chlf. erhält man drei Prodd. von den FF. 209, 248 und 286°. Das erstere ist eine *Verb.* $C_{24}H_{16}O_8N_4$ (I.); rote, glänzende Tafeln; glänzende, hellrote Blättchen; sehr beständig; wird von Alkalien auch in der Hitze nicht angegriffen; l. in konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 mit roter Farbe, fällt aus diesen Lsgg. unverändert aus; gibt die LIEBERMANNsche Rk.



Die B. läßt sich folgendermaßen erklären: Zunächst tritt die Nitrosogruppe der salpetrigen S. unter Wasseraustritt an den Aminstickstoff. Es können dabei zwei isomere Mononitrosoderivate und ein Dinitrosoderivat (II.) auftreten. Für diese Formel spricht das Eintreten der LIEBERMANNschen Rk. u. das Auftreten der Tautomerie (III.). Diese Substanz spaltet unter Wasseraufnahme ein Mol. Hydroxylamin ab und liefert das entsprechende Chinon (I.). (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 621—25. 30/3.) JUNG.

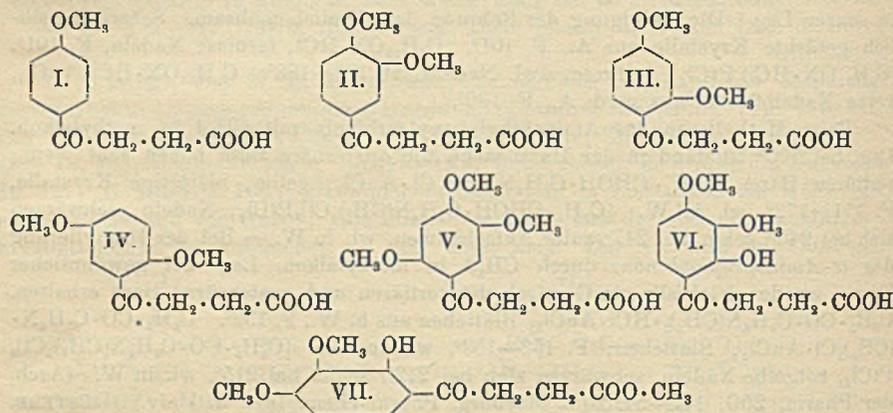
F. W. Calliess, *Über einige Abkömmlinge des Propiophenons*. Vf. versuchte, vom Propiophenon aus zu einem opt.-inakt. Isomeren des Ephedrins und Pseudoephedrins zu gelangen, indem er das Keton in α -Aminopropiophenon verwandelte, dieses zu dem entsprechenden Carbinol reduzierte und dieses methylierte. — Das nach den Angaben von CHR. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 3251; C. 90. I. 264) und denjenigen von BEHR-BREGOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1521; C. 97. II. 205) dargestellte α -Aminopropiophenon erwies sich als identisch. Chlorhydrat, $C_9H_{11}ON \cdot HCl$, weiße Nadeln, F. 179—180°. Nitrat, säulenförmige Krystalle, F. 139—140°. $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, große, rotgelbe, säulenförmige Krystalle, schwärzen sich bei 195—196°, schm. bei 200° unter Aufschäumen, ll. in A., weniger leicht in W. $C_9H_{11}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 151°. $C_9H_{11}ON \cdot HCl + 2HgCl_2 + H_2O$, weiße Nadeln aus W. unter Zusatz von etwas $HgCl_2$, F. 126°, geht beim Umkrystallisieren aus reinem W. in das Salz $C_9H_{11}ON \cdot HCl + HgCl_2$, mattweiße Nadeln, F. 165°, über. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., bräunen sich bei 145°, schm. bei 160° unter Schwarzfärbung. $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2SnCl_4$, F. 219—220°. — Die Reduktion des α -Aminopropiophenons zum *Aminoäthylphenylcarbinol*, $C_8H_6 \cdot CHO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, erfolgte nach den Angaben von M. KOHN durch Na-Amalgam in saurer Lsg. Die Reinigung des Rohprod. ist ziemlich mühsam. Schwach gelblich gefärbte Krystalle aus Ä., F. 101°. $C_9H_{11}ON \cdot HCl$, farblose Nadeln, F. 191°. $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbrote, swl. Nadeln, F. 187—188°. $C_9H_{11}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadelbüschel aus verd. A., F. 130°.

Beim Methylieren des Aminäthylphenylcarbinols mit CH_3J in methylalkoh. Lsg. bei 100° entstand in der Hauptsache die quaternäre Base neben sehr wenig tertiärer Base. $C_8H_5 \cdot CHO \cdot C_2H_4N(CH_3)_3Cl \cdot AuCl_3$, gelbe, blätterige Krystalle, F. 171—172°, wl. in W. $[C_8H_5 \cdot CHO \cdot C_2H_4N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, Nadeln, schwärzen sich bei 245°, schm. bei 247° unter Aufschäumen, wl. in W. — Bei der Methylierung des α -Aminopropiophenons durch CH_3J in methylalkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. wurde gleichfalls ein Gemisch der tertiären und quaternären Base erhalten. $C_8H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4N(CH_3)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Blättchen aus h. W., F. 152°. $C_8H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4N \cdot (CH_3)_3Cl \cdot AuCl_3$, Blättchen, F. 152—153°, wl. in W. $[C_8H_5 \cdot CO \cdot C_2H_4N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, schwärzen sich bei 212°, schm. bei 215°, wl. in W. (Arch. der Pharm. 250. 141—54. 20/3. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

G. Bargellini und Michele Giua, *Über einige Derivate der Benzoylpropionsäure*. (Versuche zu einer neuen Synthese von Hydroxyderivaten des Naphthalins.) Die Verss. der Vf. zielten dahin, ausgehend von der Benzoylpropionsäure durch Ringschließung zu Naphthalinderivaten zu gelangen, verliefen jedoch negativ, und zwar weil die S. eine γ -Ketonsäure ist, deren Carboxyl viel schwerer reagiert als das Carboxyl der β -Ketonsäuren, die schon öfters das Ausgangsmaterial für solche Ringschließungen waren. Die studierten Verbb. wurden erhalten durch Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit den Methylestern verschiedener Phenole in Ggw. von sublimierten $AlCl_3$.

4-Methoxybenzoylpropionsäure, $C_{11}H_{12}O_4$ (Formel I). 15 g Bernsteinsäureanhydrid werden mit einer Lsg. von 24 g Anisol in 50 ccm CS_2 gemischt und in kleinen Portionen 27 g $AlCl_3$ eingetragen. Die Rk. setzt plötzlich ein unter Erhitzung und Ausstoßen von HCl -Dämpfen. Zum Schluß gelinde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmen, wobei aus der grünlichen Lsg. sich das Rk.-Prod. als granatrote, teigige M. abscheidet. CS_2 abdestillieren, Rückstand in W. und wenig HCl lösen, unverändertes Anisol mit Wasserdampf abdestillieren. Aus der wss. Lsg. fällt die neue Verb. beim Abkühlen aus. Aus sd. W. oder verd. A. weiße Nadelchen, F. 144—145°. Sil. in A., Aceton und Chlf., wl. in Bzl. und PAe. In k. konz. H_2SO_4 l. mit gelber Farbe, fällt beim Verdünnen mit W. quantitativ wieder aus.

Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 färbt sich die Lsg. unter SO_2 -Entw. dunkel, beim Verdünnen fällt die unveränderte S. Einständiges Erhitzen mit geschmolzenem $ZnCl_2$ auf $170-180^\circ$ gibt eine dunkelrote Schmelze, die jedoch beim Behandeln mit W. kein Naphthalinderivat liefert, sondern das Ausgangsmaterial. — *4-Methoxyphenyl- γ -butyrolacton*. Zu einer Lsg. von 10 g Anisoylpropionsäure in verd. NaOH gibt man unter Erwärmen auf dem Wasserbade 500 g 2%ig. Na-Amalgam. Nach 2 Stdn. Hg abfiltrieren, ansäuern und zur Beendigung der Rk. $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmen. Das Lacton bildete das Ausgangsmaterial zu Verss. zur Darst. von Naphthalinderivaten. Bei der Dest. unter normalem und vermindertem Druck destilliert neben W. etwas gelbliches Öl, die Hauptmenge verkohlt. Das Öl wurde in verd. NaOH-Lsg. aufgenommen und die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus dem Ä. hinterbleibt eine kleine Menge rötliches Öl mit Geruch nach Anethol, welches sich aus dem Lacton unter CO_2 -Abspaltung gebildet hat. Alkal. Lsg. mit CO_2 sättigen, mit Ä. ausschütteln, nach dem Abdampfen hinterbleiben minimale Mengen einer festen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Verb., die vielleicht der *7-Methylester des 1,7-Dioxynaphthalins* ist. Der Nachweis konnte jedoch wegen Materialmangels nicht geführt werden. Ebenso verlief die Dest. des



Lactons mit P_2O_5 negativ. — *p-Methoxybenzoylpropionsäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$. Sättigen einer Lsg. von Anisoylpropionsäure in Methylalkohol mit gasförmiger HCl, 12 Stunden stehen lassen, Lösungsmittel abdestillieren, wobei eine rötliche, teigige M. hinterbleibt, die nach kurzer Zeit fest wird. Umkrystallisieren aus sd. W. oder lösen in A. und Ausfällen mit W. Weiße Nadelchen, F. $46-47^\circ$, ll. in A., Bzl., Chlf., l. in w. PAe. L. in konz. H_2SO_4 mit rosa Färbung, bei längerem Stehen geht die Farbe in Tiefrot über. Auf Zusatz von W. fällt Anisoylpropionsäure, so daß also nur Verseifung, aber keine B. eines Naphthalinderivates stattgefunden hat. — *3,4-Dimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$ (Formel II.). B. analog der Anisoylpropionsäure mit Veratrol als Ausgangsmaterial. Das dunkelrote Rohprod. wird 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt, wobei eine violette, teigige M. entsteht. Lösen in verd. HCl, unverändertes Veratrol abdestillieren nach dem Erkalten, Rückstand aus 2 Teilen W. + 1 Teil A. umkrystallisieren. Weiße Nadelchen, F. $160-161^\circ$, ll. in A., Aceton u. Chlf., wl. in Bzl. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht *Veratrumsäure* (*3,4-Dimethoxybenzoesäure*), F. $179-180^\circ$. — *2,4-Dimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$ (Formel III.). B. analog vorigem unter Anwendung von Resorcindimethyläther. Das rote, teigige Rohprod. wird in verd. HCl gelöst, unveränderten Ester abdestillieren, Rückstand aus sd. A. umkrystallisieren, F. 146° . Ll. in A., Aceton,

Chlf. und in w. Bzl., fast unl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *2,5-Dimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_6$ (Formel IV.). B. unter Anwendung von Hydrochinondimethyläther. Rohprod. aus sd. W. umkrystallisieren. Weiße, glänzende Nadelchen, F. 99—100°. Ll. in A., Bzl., Aceton, Chlf., wl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. — *2,4,5-Trimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{13}H_{16}O_6$ (Formel V.). Ausgangsmaterial Oxyhydrochinontrimethyläther. Rohprod. umkrystallisieren aus sd. W. Weiße Nadelchen, F. 168—169°. L. in A., Aceton und Chlf., wl. in Bzl. und PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit grünelber Farbe. — *2,4,5-Trimethoxybenzoylpropionsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_6$. Sättigen der Säurelsg. in Methylalkohol mit gasförmiger HCl, 12 Stdn. stehen lassen. Hellviolettgefärbtes, krystallinisches Rohprod. aus sd. W. umkrystallisieren. Weiße Blättchen, F. 110—111°. Ll. in A., Aceton u. Chlf., wl. in Bzl. u. PAe. L. in konz. H_2SO_4 mit kanariengelber Farbe. Schwefelsäure Lsg. 5—6 Tage bei Zimmertemp. stehen lassen. Beim Eingießen in W. fällt 2,4,5-Trimethoxybenzoylpropionsäure. Naphthalinderivate konnten nicht isoliert werden. — *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzoylpropionsäure*, $C_{13}H_{14}O_6$ (Formel VI.). Ausgangsmaterial Pyrogaloltrimethyläther. Rk.-Prod. nach dem Abdestillieren des CS_2 in verd. HCl lösen, ausschütteln mit Ä., äth. Lsg. mit verd. NaOH ausschütteln. Im Ä. verbleibt der überschüssige Ester. Dunkelrote, alkal. Lösung mit CO_2 sättigen. Mit Äther läßt sich eine kleine Menge eines nicht identifizierten dunkelroten Öles herausziehen. Alkal. Lsg. mit H_2SO_4 ansäuern, es fällt eine gelbe Substanz. Umkrystallisieren aus sd. W. oder sd. Bzl. Weiße Nadelchen, F. 152°. L. in A., Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in PAe. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelrot übergeht. Die wss. Lsg. färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ rot. Die Methylierung des Phenolhydroxyls gelang nicht. Bei der Einw. von Dimethylsulfat wurde die unveränderte Säure zurückerhalten. Durch Jodmethyl bildete sich *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzoylpropionsäuremethylester*, $C_{13}H_{16}O_6$ (Formel VII.). Der Ester hat nicht nur Phenolcharakter (Rotfärbung mit $FeCl_3$), sondern verseift sich spielend leicht beim Erwärmen mit verd. KOH. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. mit HCl fällt *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzoylpropionsäure*, F. 152°. Der Ester bildet sich auch durch Sättigen der Lsg. der S. in Methylalkohol mit gasförmiger HCl. Fällt in schönen, farblosen Prismen aus. Aus sd. W. weiße Nadelchen, F. 106°. Ll. in A., Bzl., Aceton und Chlf., wl. in PAe. L. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe. (Gazz. chim. ital. 42. I. 197—209. 2/4. 1912. [27/7. 1911.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Franz Kunckell, *Neue Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe der Styrolreihe*. A. *Propenylbenzol und seine Homologen*. (Mit Dettmar.) Trihalogenverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, entstehen bei der Einwirkung von PCl_5 auf α -Halogenketone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, und gehen bei der Destillation unter Abspaltung von HCl in ungesättigte Dihalogenverbindungen, $C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$, über. Letztere geben bei der Einwirkung von Na in äth. Lsg. die entsprechenden ungesättigten KW-stoffe, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. — *Brompropionphenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Bzl., α -Brompropionylbromid und $AlCl_3$ in CS_2 im Sonnenlicht. Gelbliches Öl; Kp.₁₀ 125—130°. — α -Chlor- β -bromphenylbenzol, $C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$. Man erhitzt das Bromketon mit PCl_5 auf 110° und destilliert das Reaktionsprod. im Vakuum. Gelbliches Öl, Kp.₁₁ 135—140°; D.¹⁵ 1,4188. — *Propenylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (vgl. EMDE, S. 30). Aus dem Chlorbrompropenylbenzol in trockenem, alkoholhaltigem Ä. mittels Na. Fl., Kp. 167—170°, D.¹⁵ 0,908. — Der Vf. weist die Annahme, daß der von ihm dargestellte KW-stoff Propylbenzol als Verunreinigung enthalten habe, als unberechtigt zurück. — α, β -Dibrompropylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Propenylbenzol und Br in Ä. Nadeln aus A. oder Ä. F. 66 bis 67°. — Beim Erhitzen des Chlorbrompropenylbenzols mit alkoh. KOH im Rohr auf

120° erhält man eine bei 232—238° sd., halogenhaltige Fl. — *1-Methyl-4-brompropio-phenon*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Toluol, α -Brompropionylchlorid, bezw. -bromid und $AlCl_3$ in CS_2 . Blättchen, F. 73°. — *p-Methyl- α -chlor- β -brompropenylbenzol* (*p-Chlorbrompropenyltoluol*), $C_6H_4(CH_3) \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$. Bei der Dest. des aus Methylbrompropiofenon und PCl_5 erhaltenen Reaktionsprod. Schwach gelbes Öl, Kp.₁₃ 131—134°. — *1-Methyl-4-propenylbenzol*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Aus Chlorbrompropenyltoluol mittels Na in Ä. Kp. 195—197°; Kp.₁₀ 83—85°; D.¹³ 0,9057. — *1-Methyl-4- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Öl, Kp.₁₀ 140—143°; D.¹⁸ 1,609. — *Nitroschlorid des p-Propenyltoluols*, $C_6H_4 \cdot CH(NO) \cdot CHCl \cdot CH_3$. Beim Eintragen von Acetylchlorid in eine Lsg. des KW-stoffes in Äthylnitrit. Weiße Flocken, F. 135°; wl. in Ä. und Lg. — *p-Äthyl- α -brompropiofenon*, $C_6H_4(C_2H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Gelbliche Fl., Kp.₁₅ 155—163°. — *1-Äthyl-4- α -chlor- β -brompropenylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5) \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$. Öl; Kp.₂₄ 160—165°; D.²⁰ 1,302. — *1-Äthyl-4-propenylbenzol* (*p-Äthylpropenylbenzol*), $C_6H_4(C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CH_3$. Aromatisch riechende Fl., Kp. 216—218°, D.¹⁸ 0,9072. — *1-Äthyl-4- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Schwach gelbliche Fl., Kp.₁₆ 162—163°; D.¹⁸ 1,574.

1-Isopropyl-4-brompropiofenon, $C_6H_4(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Mittels Cymol dargestellt. Kp.₁₉ 165—175°. — *Chlorbrompropenylcumol*. Kp.₁₅ 150—160°. — *1-Isopropyl-4-propenylbenzol*, $C_{12}H_{16}$. Kp.₁₉ 121—125°; Kp. 225—235°; D.²² 0,9308. Der KW-stoff ist vermutlich kein einheitliches Prod. — *1-Isopropyl-4- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_{12}H_{16}Br_2$. Kp.₂₀ 169—172°; D.¹⁸ 1,512. — *1-Methyl-4-isopropyl-3-brompropiofenon*, $C_6H_3(CH_3)(CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Mittels Cymol dargestellt. Fl., Kp.₂₀ 166—172°. — *Chlorbrompropenylbenzol*, $C_6H_3(CH_3)(CCl : CBr \cdot CH_3) \cdot C_3H_7$. Kp.₁₂ 125 bis 143°; D.²⁰ 1,101. — *1-Methyl-4-isopropyl-3-propenylbenzol*, $C_{13}H_{18}$. Kp.₃₂ 128 bis 131°; Kp. 226—228°; D.¹⁹ 0,8999. — *1-Methyl-4-isopropyl-3- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_{13}H_{18}Br_2$. Schwach gelbliche Fl., Kp.₁₉ 167—170°; D.¹⁸ 1,432. — *o-Dimethyl-p-brompropiofenon*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO \cdot CHBr \cdot CH_3)^2$. Aus o-Xylol, Brompropionylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2 . Krystalle, die bei Handwärme schmelzen; Kp.₁₅ 165—168°. — *p- α -Chlor- β -brompropenyl-o-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CCl : CBr \cdot CH_3$. Schwach gelbes Öl; Kp.₁₇ 155 bis 157°; D.²⁰ 1,292. — *p-Propenyl-o-xylol*, (*1,2-Dimethyl-4-propenylbenzol*), $C_{11}H_{14}$. Aromatisch riechende Fl., Kp. 224—226°; Kp.₁₆ 110—112°; D.¹⁸ 0,9151. — *1,2-Dimethyl-4- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_{11}H_{14}Br_2$. Kp.₁₆ 165—168°; D.¹⁸ 1,591. — *m-Dimethyl-p-brompropiofenon*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO \cdot CHBr \cdot CH_3)^2$. Mittels m-Xylol dargestellt. Kp.₁₄ 150—160°. — *p- α -Chlor- β -brompropenyl-m-xylol*, $C_{11}H_{12}ClBr$. Fast farblose Fl., Kp.₁₀ 125—135°; D.¹⁵ 1,277. — *p-Propenyl-m-xylol*, $C_{11}H_{14}$. Fl., Kp. 206 bis 208; Kp.₁₀ 85—88°; D.¹³ 0,903, n¹⁵ = 1,5342. — *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$. Kp.₉ 151 bis 153°; D.¹⁸ 1,545. — Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Stellung der Brompropionylgruppe weder in dem o-Dimethyl-p-brompropiofenon noch in dem m-Dimethyl-p-brompropiofenon experimentell bewiesen ist, den genannten Verb. aber die angeführten Formeln sehr wahrscheinlich zukommen. — *p-Dimethyl- α -brompropiofenon*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO \cdot CHBr \cdot CH_3)^2$. Mittels p-Xylol dargestellt; Kp.₈ 142 bis 150°. — *Chlorbrompropenylbenzol*. Nach Apfelsinen riechende Fl., Kp. 258—262°; Kp.₁₈ 137—148°; D.²⁰ 1,257. — *o-Propenyl-p-xylol*, $C_{11}H_{14}$. Fl., Kp.₈ 84—88°; Kp. 220—223°; D.²² 0,9259. — *1,4-Dimethyl-2- α,β -dibrompropylbenzol*, $C_{11}H_{14}Br_2$. Schwach gelb gefärbtes, dickes Öl, Kp.₁₇ 163—166°; D.¹⁶ 1,459. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 180—99. Rostock. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

A. Haller, *Phenyl-, p-Tolyl- und Diphenyloxyhomocampholsäuren und ihre Umwandlung in Benzal-, p-Tolylal- und Diphenylmethylenecampher*. (Vgl. HALLER und MINGUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1362; C. 1900. II. 96.) Die *Phenyloxyhomocampholsäure* (l. e.), $[\alpha]_D = +78^\circ 36'$, ist eine ϵ -Oxysäure und be-

sitzt die nebensteh. Konstitution. Diese S. krystallisiert aus A. oder CH_3OH in durchscheinenden Prismen, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, an der Luft weiß werden, ihren Krystallalkohol völlig aber erst bei 130° verlieren. Hierbei gehen die Krystalle in ein weißes, wasserfreies Pulver vom F. $205-207^\circ$ über. Aus 50% ig. A. krystallisiert die obige S. in kleinen, konzentrisch gruppierten, wasserfreien Nadeln vom F. $205-207^\circ$. Das Na-Salz ist swl. in konz. k. Sodalsg. und krystallisiert aus der h. Lsg. in weißen Blättchen, die in reinem W. leicht zu einer trüben Fl. l. sind.

p-Tolylalcampher liefert bei 10-monatlicher Behandlung mit einer gesättigten HBr-Eg.-Lsg. in der Kälte ein analoges, noch unbeständigeres Bromderivat, welches nicht weiter isoliert, sondern direkt mit Sodalsg. zers. wurde. Hierbei entsteht p-Tolyloxyhomocampholsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_8\text{H}_{14}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, durchscheinende Krystalle, F. 164° , $[\alpha]_D = +71^\circ 45'$, l. in Ä., fast unl. in PAc., l. in A. u. Holzgeist, krystallisiert aus den beiden letzteren Lösungsmitteln mit Krystallalkohol, bildet ein in konz. Sodalsg. wl. Na-Salz, welches durch reines W. sehr leicht dissoziiert wird. Als Nebenprod. der p-Tolyloxyhomocampholsäure bildet sich eine zähflüssige S., in welcher wahrscheinlich die korrespondierende ungesättigte Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ vorliegt.

Diphenylmethylenecampher liefert bei 9-monatlicher Einw. von k. gesättigter HBr-Eg.-Lsg. direkt Diphenyloxyhomocampholsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}_8\text{H}_{14}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, weiße, krystallalkoholfreie Blättchen aus A., F. 210° , $[\alpha]_D = +111^\circ 06'$. Das Na-Salz krystallisiert aus sd. Sodalsg. in weißen Blättchen, swl. in k. W.

Durch eintägiges Erhitzen mit der 6-8-fachen Gewichtsmenge Acetylchlorid wird die Phenylxyhomocampholsäure teilweise, die p-Tolyloxy- und die Diphenyloxyhomocampholsäure völlig in das Ausgangsprod., den Benzal-, p-Tolylal- und Diphenylmethylenecampher zurückverwandelt. Bei der Umwandlung der Diphenyloxyhomocampholsäure in den Diphenylmethylenecampher entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge einer isomeren, in kleinen, gelben Prismen vom F. 123° krystallisierenden Verb. — Bemerkenswert ist der starke Rückgang des Drehungsvermögens beim Übergang des Benzal-, p-Tolylal- und Diphenylmethylenecamphers in die betreffenden Oxyhomocampholsäuren; die aus letzteren regenerierten Ausgangsprod. haben das ursprüngliche, hohe Drehungsvermögen wieder erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 742-48. [18/3.*]) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Untersuchungen über die Endoazokörper*. Eine B. von Endoazokörpern wurde bisher (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1407; C. 1908. II. 511) nur bei den o,o-Diaminodiphenylmethanen beobachtet, deren p-Stellungen durch kohlenstoffhaltige Gruppen substituiert waren. Wie Vf. fand, sind auch die o,o-Diamino-p,p-dichlordiphenylmethane zur B. von Endoazokörpern befähigt. Auch in dem Fall, wo das Diphenylmethanderivat nur eine o-Aminogruppe enthält, tritt B. einer Endoazoverb ein, sobald man den Kern elektronegat. z. B. durch Nitrogruppen, substituiert. In letzterem Falle bilden sich nur Monoendoazokörper. — Diese Monoendoazokörper sind ohne Einw. auf die Mineralsäuren. Die Nitromonoendoazoverbb. bilden swl. Metallsalze. — o,o-Bisendoazo-p,p-dichlordiphenylmethan (I), durch

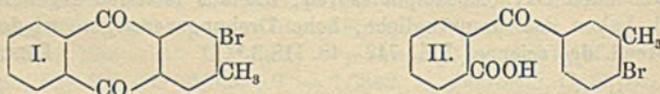


Diazotieren von o,o-Diamino-p,p-dichlordiphenylmethan in schwefelsaurer Lsg. und Erhitzen der Reaktionsfl. während einiger Minuten auf 80° , orangegelbe Krystalle

aus Pyridin, zers. sich gegen 300°, wl. in den organischen Lösungsmitteln. — *Dinitro-o-acetylamindiphenylmethan*, durch Eintragen von 25 g o-Acetylamindiphenylmethan in ein 5–6° k. Gemisch aus 200 g konz. H_2SO_4 u. 35 g rauchender HNO_3 , F. 265°, neben *Trinitro-o-acetyldiphenylmethan*, F. 213°. Man verseift diese Nitroacetyldiphenylmethane durch sd. HCl, verwandelt die resultierenden Chlorhydrate in Sulfate, diazotiert dieselben bei ca. 30° u. erhitzt die Diazolsgg. 4 Stdn. auf 50°. — *Dinitroendoazodiphenylmethan* (II.), Krystalle aus Pyridin, F. 324°. — *Trinitroendoazodiphenylmethan* (III.), Krystalle aus aus Bzl., F. 248°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 780–81. [18/3.*].) DÜSTERBEHN.

Gustav Heller, *Über anomale Friedel-Craftssche Reaktionen*. Während o- und p-Chlortoluol bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3630; C. 1908. II. 1927) Chlortoluylbenzoesäuren gaben, die ebenso wie die daraus entstehenden Chlormethylanthrachinone ein normales Verhalten zeigten, ergab sich, daß o- und p-Bromtoluol sich nur mit mäßiger Ausbeute kondensieren ließen, daß hierbei Gemische von mehreren SS. entstanden, aus denen eine einheitliche Verb. sich nur mit großen Verlusten isolieren ließ, und daß merkwürdigerweise aus o- und p-Bromtoluol identische Substanzen erhalten wurden. Auch aus m-Bromtoluol ließ sich aus dem erhaltenen Säuregemisch nur eine Bromtoluylbenzoesäure isolieren, welche ebenfalls identisch war mit der aus den Isomeren gewonnenen. Durch Kondensation entstand in allen drei Fällen aus den reinen SS. ein und dasselbe Brommethylanthrachinon (I.). Hier ist also offenbar die Kondensation der Bromtoluole verbunden mit der Einstellung eines Gleichgewichtes der Substituenten in den Halogenkohlenwasserstoffen, wobei möglicherweise das Br seinen Platz behält und nach para hin orientiert wird, und nur die Methylgruppe wandert. Für die I. zugrunde liegende S. ist II. die wahrscheinlichste Formulierung. Die β -Stellung des Br ergab sich daraus, daß das Brommethylanthrachinon beim Erhitzen mit Anilin oder p-Toluidin unter Zusatz von Natriumacetat unverändert blieb, während das Halogen in α -Stellung dabei in Rk. getreten wäre.

Experimenteller Teil. (Mit **Erich Grünthal** und **Hans Rnhthenberg**)
p-Brom-m-toluyl-o-benzoesäure, $C_{15}H_{11}O_3Br$ (II.), B. aus p-, o- oder m-Bromtoluol mit



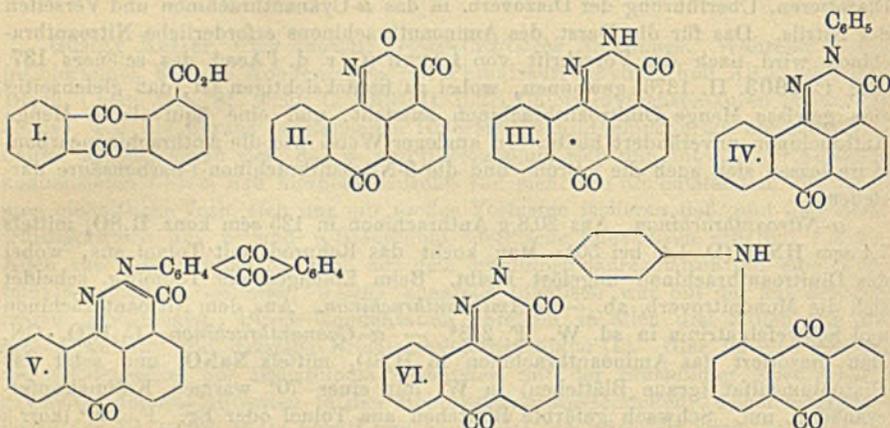
Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (vgl. l. c.), wobei allmählich bis 75° erhitzt wurde; farblose Nadeln, aus Eg., F. 183–184°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, wl. in Lg. — *2-Brom-3-methylanthrachinon*, $C_{15}H_9O_2Br$ (I.), B. aus II. mit der 8-fachen Menge 20% SO_3 enthaltender H_2SO_4 bei Wasserbadtemp., schwach strohgelbe Nadeln, aus Eg. oder A., F. 219–220°, ll. in h. Eg., Chlf., schwerer in A., Aceton, swl. in Ä., Lg. — *1-Methyl-4-anilinoanthrachinon*, $C_{21}H_{15}O_2N$, B. aus 1-Methyl-4-chloranthrachinon mit Anilin und Natriumacetat bei 185°; rötlichschwarze, gebogene Nadeln und Stäbchen, aus A., F. 144°, ll. in Chlf., Aceton, Bzl., wl. in Lg., Aceton, Bzl., wl. in Lg., unl. in rauchender HCl, l. in konz. H_2SO_4 mit grünlicher Farbe. — *p-Toluidinomethylanthrachinon*, $C_{22}H_{17}O_2N$, B. in analoger Weise; tief dunkelrote Stäbchen, aus Aceton und Eg., F. 159–160°, Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der vorher beschriebenen Verb. — β -Methylanthrachinon, B. aus 2-Brom-3-methylanthrachinon mit amylalkoh. Na u. Zn-Staub bei Siedetemp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 792–96. 23/3. [8/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.) BUSCH.

Fritz Ullmann, *Untersuchungen in der Anthrachinonreihe*. VII. Fritz Ullmann und Willem van der Schalk, *Über Anthrachinon-1-carbonsäure*. (Vgl. Vorläufige Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 128; C. 1911. I. 396; s. auch das folgende Ref.) Beim Digerieren von Anthracen mit H_2SO_4 bei niederer Temp. scheint die Anthracen- α -sulfosäure zu entstehen, während bei höherer Temp. und Verwendung von verd. H_2SO_4 die Anthracen- β -sulfosäure sich bildet. — Für die Darst. größerer Mengen Anthrachinon-1-carbonsäure ist weder das Verfahren von LIEBERMANN und v. RATH, noch das von GRAEBE und LEONHARDT geeignet. Diese Säure erhält man in guter Ausbeute aus dem 1-Aminoanthrachinon durch Diazotieren, Überführung der Diazoverb. in das α -Cyananthrachinon und Verseifen des Nitrils. Das für die Darst. des Aminoanthrachinons erforderliche Nitroanthrachinon wird nach der Vorschrift von LAUTH (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 662; C. 1903. II. 1376) gewonnen, wobei zu berücksichtigen ist, daß gleichzeitig eine gewisse Menge Dinitroanthrachinon entsteht, und eine äquivalente Menge Anthrachinon unverändert bleibt. In analoger Weise wie die Anthrachinoncarbonsäure lassen sich auch die 2-Brom- und die 5-Nitroanthrachinon-1-carbonsäure darstellen.

α -Nitroanthrachinon. Aus 20,8 g Anthrachinon in 125 cem konz. H_2SO_4 mittels 7,4 cem HNO_3 (D. 1,4) bei 50° . Man kocht das Rohprod. mit Toluol aus, wobei das Dinitroanthrachinon ungelöst bleibt. Beim Einengen der Toluollsg. scheidet sich die Mononitroverb. ab. — *α -Aminoanthrachinon*. Aus dem Nitroanthrachinon und Schwefelnatrium in sd. W. F. 243° . — *α -Cyananthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot CN$. Man diazotiert das Aminoanthrachinon in H_2SO_4 mittels $NaNO_2$ und setzt das Diazoniumsulfat (graue Blättchen) in W. mit einer 70° warmen Kaliumkupfercyanürslg. um. Schwach gefärbte Blättchen aus Toluol oder Eg. F. 249° (korr.), unl. in Ä. und Lg., swl. in A., l. in sd. Eg. und Toluol. Erhitzt man nach der für die Darst. des Cyananthrachinons von DIENEL angegebenen Vorschrift anthrachinon-sulfosaures K mit KCN oder Ferrocyankalium, so erhält man ein Destillat, das im wesentlichen aus Anthrachinon besteht. Arbeitet man im Vakuum, so bilden sich neben Anthrachinon geringe Mengen Cyananthrachinon. — *Anthrachinon- α -carbonsäure* (I). Beim Kochen des Nitrils mit 80%ig. H_2SO_4 . Hellgelbe Blättchen aus Eg., F. $293-294^\circ$ (korr.); swl. in Ä., wl. in sd. A. und Bzl., l. in Nitrobenzol und Pyridin. — *Nitril der 2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{14}H_6O_2Br \cdot CN$. Man diazotiert das 2-Brom-1-aminoanthrachinon in schwefelsaurer Lsg. und setzt das Diazoniumsulfat mit Kaliumkupfercyanür um. Schwach gelbgefärbte Nadeln aus Eg., F. 308° (korr.), in der Siedehitze wl. in Toluol und Eg., ll. in Pyridin und Nitrobenzol. — *2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{14}H_6BrO_2 \cdot CO_2H$. Beim Kochen des Nitrils mit 80%ig. H_2SO_4 . Gelbe Oktaeder aus Eg., F. 292° (korr.), unl. in Ä. und Lg., swl. in A., wl. in Eg. und Toluol, ll. in Pyridin und Nitrobenzol in der Siedehitze; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, im Oleum mit orangeroter Farbe. — *1,5-Nitroaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6N_2O_4$ (DRP. 147 851; C. 1904. I. 132). Granatrote Prismen, F. 293° (Zers.); unl. in Lg. und Ä., l. in sd. Toluol und Eg. mit oranger Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist fast farblos, in starkem Oleum violett gefärbt. — *Nitril der 5-Nitroanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{14}H_6O_3(NO_2) \cdot CN$. Analog der Bromverb. dargestellt. Schwach gelbgefärbte Lamellen, schm. gegen 390° , unl. in A. und Ä., wl. in Eg. u. Toluol, ll. in sd. Pyridin und Nitrobenzol. — *5-Nitroanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{14}H_6O_3(NO_2) \cdot CO_2H$. Aus der Anthrachinon-1-carbonsäure in konz. H_2SO_4 mittels HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade oder aus dem Nitril der 5-Nitroanthrachinoncarbonsäure mittels 80%ig. H_2SO_4 . Gelbe Blättchen aus Eg., zers. sich oberhalb 330° , unl. in Ä. u. Lg., in der Siedehitze wl. in Eg., A. und Toluol, ll. in Pyridin und Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, in Oleum mit gelbbrauner Farbe. — *5-Aminoanthrachinon-1-carbonsäure*, $C_{14}H_6O_2(NH_2) \cdot CO_2H$.

CO₂H. Aus der Nitrosäure und Natriumsulfid in sd. W. Dunkelrote Blättchen aus Eg., F. 277° (Zers.), unl. in Ä. und Lg., wl. in A. und Toluol, ll. in Aceton und Pyridin mit orangeroter Farbe; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber, in Alkalien mit oranger Farbe.

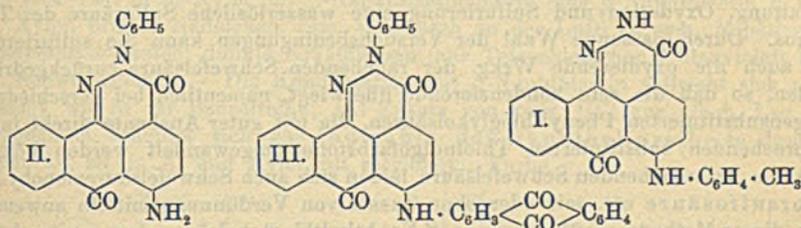
Oxazonanthron, *Anhydroanthrachinon-9-oxim-1-carbonsäure* (II.). Aus Anthrachinon-1-carbonsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Na-Acetat in W. Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 247° (korr.), l. in h. Toluol, wl. in Ä., A. und Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. — *Pyridazonanthron*, *Anhydroanthrachinon-9-hydrason-1-carbonsäure* (III.). Bei der Einw. von Hydrazinhydratlg. auf die Bzl.



Lsg. des Anthrachinoncarbonsäurechlorids, die man durch Erhitzen der S. mit PCl₅ in Bzl. erhält, oder aus dem Anthrachinoncarbonsäureäthylester in Pyridin mittels Hydrazinhydrat. Fast farblose Nadeln; färbt sich beim Erhitzen citronengelb, sublimiert leicht, schm. bei 430°; auch beim Kochen meist swl.; Eg. löst 1:1000, Nitrobenzol 1:70, l. in w., verd. NaOH mit orangegelber, in konz. H₂SO₄ mit goldgelber Farbe. — *Phenylpyridazonanthron* (IV.). Beim Kochen einer Lsg. von Anthrachinoncarbonsäure und K-Acetat in 50%ig. Essigsäure mit Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln, F. 292° (korr.), ll. in Nitrobenzol und Pyridin, l. in Toluol (1:90) und Eg. (1:130), wl. in Ä., A. und Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. — *p-Bromphenylpyridazonanthron*, C₂₁H₁₁O₂N₂Br. Entsprechend der vorigen Verb. mittels p-Bromphenylhydrazin dargestellt. Gelbe Nadeln, F. 308° (korr.). — *Phenylpyridazonanthron-p-sulfosäure*, C₁₅H₇O₂N₂·C₆H₄·SO₃H (p). Beim Sulfurieren von Phenylpyridazonanthron oder zweckmäßiger aus Anthrachinoncarbonsäure, Phenylhydrazin-p-sulfosäure und Na-Acetat in sd. wss. Lsg. — Na·C₂₁H₁₁O₂N₂S. Gelbe Nadeln, l. in W., wl. in A.; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. — *5-Aminophenylpyridazonanthron*, H₂N·C₁₅H₈N₂O₂·C₆H₅. Aus Phenylhydrazin, 5-Aminoanthrachinoncarbonsäure und K-Acetat in 50%ig. Essigsäure. Carminrote Blättchen, F. 320°, l. in Pyridin und Nitrobenzol, wl. in h. Toluol (1:500), kaum l. in A., unl. in Ä. Die braungelbe Lsg. in Oleum wird beim Erwärmen violett. — *N-α-Anthrachinonylpyridazonanthron* (V.). Aus Pyridazonanthron, α-Chloranthrachinon, K-Acetat, Naturkupfer C u. Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 339°; ll. in der Siedehitze in Nitrobenzol und Pyridin, l. in Toluol u. Eg., wl. in A., unl. in Lg. Die braungelbe, schwach grün fluoreszierende Lsg. in H₂SO₄ färbt sich beim Erwärmen weinrot. — *α-Anthrachinonyl-p-aminophenylpyridazonanthron* (VI.). Aus p-Bromphenylpyridazonanthron, α-Aminoanthrachinon, K-Acetat, Cu-Acetat und Cu in sd. Nitrobenzol. Braunrote

Nadeln, wl. in sd. Pyridin und Nitrobenzol mit roter Farbe; sonst fast unl. Die blaugrüne Lsg. in 20%ig. Oleum färbt sich beim Erwärmen braun. (LIEBIGS Ann. 388. 199—216. 2/4. [30/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Fritz Ullmann, *Untersuchungen in der Anthrachinonreihe*. VIII. Fritz Ullmann und Wassily Minajew, *Über 4-Chloranthrachinon-1-carbonsäure*. (Vgl. vorstehendes Ref.) 4-Chloranthrachinon-1-carbonsäure, $C_{15}H_7O_4Cl$ (vgl. O. FISCHER, SAPPEE, Journ. f. prakt. Chem. [2] 83. 207; C. 1911. I. 1135). Beim Erhitzen von 1,4-Chlormethylantrachinon mit Schwefelsäuremonohydrat auf 120°. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 229° (korr.). — 4-Chlorpyridazonanthron, $C_{15}H_7O_2N_2Cl$. Gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 319° (korr.), unl. in Ä., A., Bzl., ll. in sd. Nitrobenzol und Pyridin. — 4-p-Toluidopyridazonanthron (I.). Beim Kochen von Chlorpyridazonanthron mit p-Toluidin in Ggw. von K-Acetat und Cu-Acetat. Orangerote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 348° (korr.); l. in sd. Nitrobenzol und Pyridin, unl. in A., Ä., Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. Gibt mit Oleum eine Sulfosäure.



4-Chlorphenylpyridazonanthron, $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl$. Aus Chloranthrachinoncarbonsäure und Phenylhydrazin, wie die Muttersubstanz, dargestellt. Gelbe Nadeln aus Toluol, F. 285° (korr.), sl. in Pyridin, l. in Eg. und Toluol, wl. in A., kaum l. in Ä. — 4-Aminophenylpyridazonanthron (II.). Man setzt das eben beschriebene Chloranthron mit p-Toluolsulfamid in sd. Nitrobenzol in Ggw. von K-Acetat und Cu-Acetat um und erwärmt das erhaltene Toluolsulfaminophenylpyridazonanthron mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Pyridin, F. 340° (korr.), unlöslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit grünlichgelber Farbe; die gleiche Nuance besitzt die Lsg. in konz. H_2SO_4 . — 4-p-Toluidophenylpyridazonanthron, $C_{28}H_{19}O_2N_2$. Wird analog dem Toluidopyridazonanthron dargestellt. Orangerote Nadeln aus Eg., F. 303° (korr.); unl. in Ä. u. Lg., swl. in A., l. in sd. Eg. 1:300; ll. in sd. Pyridin und Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Rauchende H_2SO_4 gibt eine Sulfosäure. — α -Anthrachinonyl-4-aminophenylpyridazonanthron (III.). Aus Phenylpyridazonanthron und α -Aminoanthrachinon in sd. Nitrobenzol in Ggw. von K-Acetat und Cu-Acetat. Rote Krystalle aus Nitrobenzol; sintert bei 400°, ist bei 405° geschmolzen, l. in Pyridin und Nitrobenzol, sonst unl. — β -Anthrachinonyl-4-aminophenylpyridazonanthron, $C_{35}H_{19}O_4N_2$. Wird analog der α -Verb. mittels β -Aminoanthrachinon gewonnen. Braune Nadeln aus Nitrobenzol, sintert bei 427°, schm. bei 430°. (LIEBIGS Ann. 388. 217—21. 2/4. [30/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

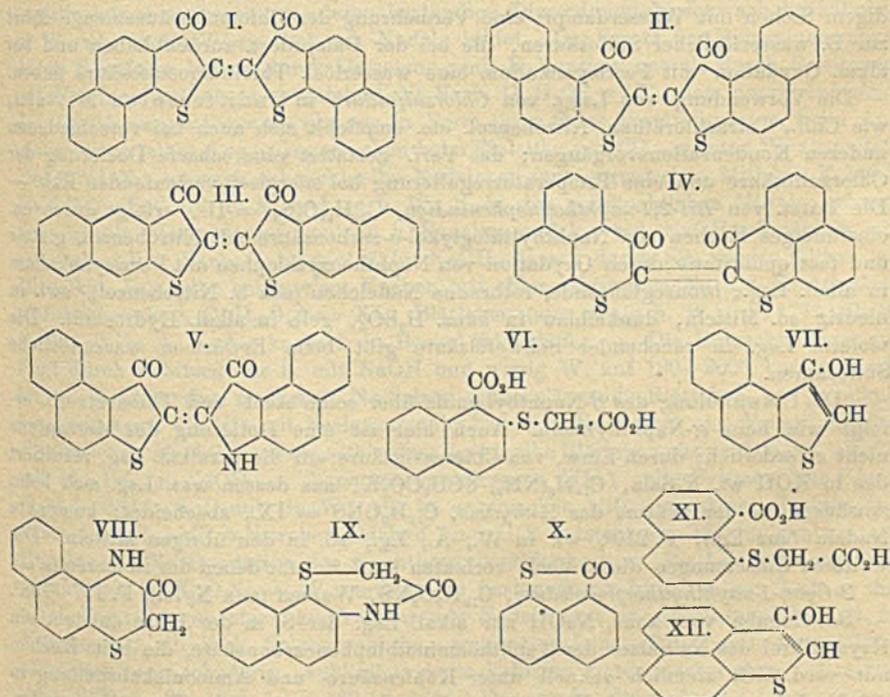
P. Friedländer und N. Woroshow, *Über Thioindigofarbstoffe der Naphthalinreihe*. In der gleichen Reihenfolge von Operationen wie bei der Darst. von Thioindigo aus Anthranilsäure (über Thiosalicylsäure, bzw. Phenylthioglykol-o-carbonsäure \rightarrow Oxythionaphthencarbonsäure \rightarrow Oxythionaphthen) lassen sich aus beliebig substituierten Anthranilsäuren entsprechend substituierte Thioindigofarbstoffe erhalten. Die analogen Farbstoffe der Naphthalinreihe sind Bis-1,2-, -2,1-

und -2,3-naphthothiophenindigo = I., II. u. III., ferner das isomere 1,8-Derivat IV., das an Stelle des beständigen Thiophenringes einen Penthiofenkomplex enthält. — Zur Synthese von II. führt man α -Acetnaphthalid in Thioacetnaphthalid, dieses durch Oxydation in Äthnylamino-naphthylmercaptan über, spaltet daraus durch Ätzkali Essigsäure ab und wandelt das resultierende o-Aminothionaphthol analog wie o-Aminophenol bei der Darst. von Oxythionaphthen (FRIEDLÄNDER, LASKE, LIEBIGS Ann. 351. 412; C. 1907. II. 1586) in Naphthooxythiophen um. Zu der gleichen Verb. II. gelangt man, wenn man in der leicht zugänglichen 1-Naphthylamin-2-sulfosäure zunächst die Aminogruppe durch Cyan ersetzt, dann die Sulfo-gruppe in Sulfochlorid verwandelt, zu 1-Cyan-2-thionaphthol, bezw. -2-thionaphthol-1-carbonsäure reduziert, Chloressigsäure einwirken läßt und durch Erhitzen mit Alkalien die Ringschließung herbeiführt.

Für die Darst. des Naphthooxythiophens ist ferner noch eine 3. Methode anwendbar, die bei den meisten analogen Arylthioglykolsäuren versagt. Phenylthioglykolsäure gibt mit rauchender Schwefelsäure unter gleichzeitiger Wasserabspaltung, Oxydation und Sulfurierung eine wasserlösliche Sulfosäure des Thioindigos. Durch passende Wahl der Versuchsbedingungen kann die sulfurierende und auch die oxydierende Wrkg. der rauchenden Schwefelsäure zurückgedrängt werden, so daß die rein kondensierende überwiegt, namentlich bei verschiedenen halogensubstituierten Phenylthioglykolsäuren, die mit guter Ausbeute direkt in die entsprechenden substituierten Thioindigofarbstoffe umgewandelt werden können. An Stelle der rauchenden Schwefelsäure lassen sich auch Schwefelsäuremonohydrat, Chlorsulfosäure etc. mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln anwenden. Nach dieser Methode erhält man aus β -Naphthylthioglykolsäure das entsprechende Oxythionaphthenderivat, ferner 1,2-Naphthooxythiophen, bezw. Bis-1,2-naphthothiophenindigo aus 2-Naphthylamin-1-sulfosäure oder β -Acetnaphthalid. — Von den Thioindigofarbstoffen I., II., III. und IV. ist die 1,8-Verb. am unbeständigsten und wird schon beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zers.; das 1,2-Derivat wird erst von rauchender Schwefelsäure zerstört, während die 2,1- und 2,3-Verbb. in normaler Weise in Sulfosäuren übergeführt werden. In indifferenten Lösungsmitteln (Tetrachloräthan, Solventnaphtha, Nitrobenzol) löst sich I. braunstichig rot, II. blautstichig rot, III. blauviolett mit sehr starker roter Fluorescenz, IV. rein blau ohne Fluorescenz. Die Spektren von III. und IV. zeigen charakteristische ausgeprägte Absorptionsstreifen, die von I. und II. sind flach und verwachsen. Maxima der Absorption (Lsgg. in Tetrachloräthan): *Bis-1,2-naphthothiophenindigo* $\lambda = 565$, *Naphthindol-2,1-naphthothiophenindigo* $\lambda = 596$, *Bisnaphthindolindigo* $\lambda = 626$, *Bis-2,3-naphthothiophenindigo* $\lambda = 605$, *Bis-1,8-naphthopenthiothiophenindigo* $\lambda = 644$. — Wie in der Benzolreihe gelang auch hier die Darst. unsymmetrischer Farbstoffe. Durch Einw. von β -Naphthisatinchlorid auf 2,1-Naphthothiophen erhält man *Naphthindol-2,1-naphthothiophenindigo* = V., dessen violettgraue Küpenfärbung etwa die Mitte hält zwischen der blaugrünen des Bisnaphthindolindigos und der rotbraunen des Bisnaphthothiophenindigos.

Zur Darst. von *1-Cyannaphthalin-2-sulfosäure* trägt man diazotierte 1-Naphthylamin-2-sulfosäure in eine w. Lsg. von Kupfercyanüreycankalium und sättigt nach Aufhören der N-Entw. mit festem Kochsalz, worauf sich beim Erkalten das Na-Salz der Cyansulfosäure in rötlichen Krystallen abscheidet. $K \cdot C_{11}H_8O_2NS$, glänzende, talkähnliche Täfelchen (aus A.). Das Ca-, Ba- und Cu-Salz sind ll. in W. — *1-Cyannaphthalin-2-sulfochlorid*, $C_{11}H_8O_2NCIS$, aus dem K-Salz beim Erhitzen mit PCL_5 ; farblose, lange Nadeln (aus Bzl.-Lg.), ll. in den gebräuchlichen Mitteln mit Ausnahme von Lg. — Das durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zinkstaub und HCl in wenig Bzl. entstehende Mercaptan bildet eine halbfeste, gelbliche, eigentümlich nach Pilzen riechende M., l. in NaOH; bei kurzem Kochen der alkal.

Lsg. mit chloressigsäurem Na erhält man 2-Naphthylthioglykol-1-carbonsäure, $C_{13}H_{10}O_2S = VI.$; Nadeln mit 1 Mol. W. (aus w. W.), F. unscharf 69° , wasserfrei aus Dichloräthylen nach längerem Kochen mit Na_2SO_4 , F. $134,5^\circ$; zll. in w. W., ll. in den gebräuchlichen Mitteln außer Bzl., Lg. und Ä. — Beim Kochen des Na-Salzes mit konz. NaOH scheiden sich die in konz. NaOH wl. Kryställchen des Na-Salzes der Naphthooxythiophencarbonsäure aus; diese gehen beim Ansäuern in der Hitze unter Kohlensäureabspaltung in Naphthooxythiophen (VII.) über, das durch Wasserdampfdest. gereinigt wird; farblose, feine, an der Luft allmählich rötlichgelb werdende Nadelchen, F. 121° , kaum l. in k. W., ll. in den gebräuchlichen Mitteln, verhält sich dem Oxythionaphthen völlig analog. Die Lsg. in Eg. gibt mit p-Nitrobenzaldehyd u. etwas HCl das Kondensationsprod. $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; gelbe Nadelchen aus viel h. Eg., F. 287° . Mit Benzaldehyd resultiert eine analoge Verb., citronengelbe Nadeln (aus Lg.), F. 159° . Mit derselben Leichtigkeit vereinigt sich VII. in h. Xylol mit β -Naphthisatinchlorid (aus β -Naphthisatin u. PCl_5 in h. Xylol, braune Nadelchen, zers. sich rasch an der Luft) zu *sym.* Naphthothio-pennaphthindolindigo; dunkle Kryställchen (aus Tetrachloräthan), blauviolett l. in konz. Schwefelsäure. — Die Kondensation mit β -Naphthisatin vollzieht sich nicht so leicht wie in der Benzolreihe; auf Zusatz von konz. HCl zur alkoh. Lsg. der Komponenten scheidet sich das Indirubin der Naphthalinreihe in dunklen Flecken ab, zll. in A. und Xylol mit rotvioletter Farbe.



Über 1-Amino-2-naphthylmercaptan nach JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1897) dargestelltes Äthenylaminothionaphthol gibt nach der Aufspaltung durch KOH u. wenig W. bei 250° mit monochloressigsäurem K das in KOH wl. K-Salz der 1-Amino-2-naphthylthioglykolsäure in fast weißen Krystallen; das hieraus mit HCl entstehende Hydrochlorid der Säure geht schon in der Kälte rasch, beim Er-

hitzen fast momentan in ihr *Anhydrid*, $C_{12}H_9ONS = VIII.$ über; fast farblose Nadeln (aus Eg.), F. 203° , unl. in W., swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., leichter in Eg. Durch Erhitzen mit konz. KOH auf ca. 130° wird es wieder aufgespalten; man säuert bei 0° mit überschüssiger HCl an, diazotiert sofort und läßt die rotgelbe, ziemlich beständige Diazolsg. mit NaOH nahezu neutralisiert in eine Lsg. von Kaliumkupfercyanid bei 90° einlaufen. — *1-Cyan-2-naphthylthioglykolsäure*, $C_{13}H_9O_2NS$ (Formel analog VI.), schwach gelbliche Nadelchen (aus viel sd. W.), F. 173° , ll. in A. und Eg. Die alkal. Lsg. gibt in der Hitze bei tropfenweisem Zusatz von konz. KOH das K-Salz der *Naphtho-3-aminothiophen-2-carbonsäure* in silberglänzenden Blättchen; die freie Säure (bräunlicher gelatinöser Nd.) verliert schon bei gelindem Erwärmen CO_2 und geht bei halbstündigem Kochen in saurer Lsg. in *Naphthooxythiophen* = VII. über.

β -*Naphthylthioglykolsäure*, $C_{12}H_{10}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht glatt beim Erwärmen alkal. Lsgg. von β -Thionaphthol mit der äquivalenten Menge Chloressigsäure; weiße Blättchen (aus verd. A. oder Bzl.), F. 91° , kaum l. in W., wl. in Lg., ll. in den übrigen Mitteln. $Ba(C_{12}H_9O_2S)_2$, Krystalle mit 1 Mol. W. (aus h. W.), zll. in W. Die Alkalisalze werden aus ihren wss. Lsgg. durch überschüssige Alkalien oder NaCl leicht in feinen, weißen Kryställchen abgeschieden. — Für die Kondensation zu Naphthooxythiophen löst man 1 g der Säure in der zehnfachen Menge wasserfreien Chloroforms, gibt bei gewöhnlicher Temp. eine 10%ig. Chloroformlsg. von 0,7 g frisch dest. Chlorsulfosäure zu und destilliert nach mehrstündigem Stehen mit Wasserdampf; eine Vermehrung der Chlorsulfosäuremenge führt zur B. wasserlöslicher Sulfosäuren, die bei der Dampfdest. zurückbleiben und bei alkal. Oxydation mit Ferricyankalium eine wasserlösl. Thioindigosulfosäure geben. — Die Verwendung von Lsgg. von *Chlorsulfosäure* in indifferenten Mitteln, wie Chlf., Tetrachloräthan, Nitrobenzol etc. empfiehlt sich auch bei verschiedenen anderen Kondensationsvorgängen; das Verf. gestattet eine scharfe Dosierung der Chlorsulfosäure und eine Temperaturregulierung bei energisch verlaufenden Rkk. — Die Darst. von *Bis-2,1-naphthothiophenindigo*, $C_{24}H_{19}O_2S_2 = II.$, erfolgt durch ca. einstündiges Kochen von Naphthylthioglykol-o-carbonsäure mit Nitrobenzol, glatter und fast quantitativ durch Oxydation von Naphthooxythiophen mit Ferricyankalium in alkal. Lsg.; bronzeglänzende, rotbraune Nadelchen (aus h. Nitrobenzol), swl. in niedrig sd. Mitteln, dunkelblau in konz. H_2SO_4 , gelb in alkal. Hydrosulfit. Die violette Lsg. in rauchender Schwefelsäure gibt beim Erwärmen wasserlösliche Sulfosäuren.

Die Umwandlung des β -Naphthylamins über seine Acet- und Thioacetverb. erfolgt wie beim α -Naphthylamin. Auch hier ist eine Isolierung des Mercaptans nicht erforderlich; durch Einw. von Chloressigsäure auf die ätzalkal. Lsg. resultiert das in KOH wl. K-Salz, $C_{10}H_6(NH_2) \cdot SCH_2CO_2K$, aus dessen wss. Lsg. sich beim Ansäuern in der Wärme das *Anhydrid*, $C_{12}H_9ONS = IX.$, abscheidet; kompakte Nadeln (aus Eg.), F. 210° , wl. in W., Ä., Lg., zll. in den übrigen Mitteln. Die weiteren Umsetzungen dieser Verb. verlaufen konform mit denen der isomeren (s. o.). — *2-Cyan-1-naphthylthioglykolsäure*, $C_{13}H_9O_2NS$, Warzen (aus Xylol), F. $137-138^\circ$. — Bei Zugabe von konz. NaOH zur alkal. Lsg. der S. in der Hitze entsteht ein Krystallbrei des Na-Salzes der Naphthoaminothiophencarbonsäure, die beim Kochen mit verd. HCl ziemlich schnell unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung in *1,2-Naphthooxythiophen*, $C_{12}H_9OS$, übergeht; schwach bräunliche Krystalle (aus Lg. und verd. A.), F. 142° , kaum flüchtig mit Wasserdampf, ll. in den gebräuchlichen Mitteln. Gibt in A. mit Benzaldehyd und HCl ein Thioindigenid; goldgelbe Blättchen (aus Lg.), F. 181° , orangerot l. in Schwefelsäure. — Die Oxydation zu *Bis-1,2-naphthothiophenindigo*, $C_{24}H_{19}O_2S_2 = I.$, erfolgt glatt durch Ferricyankalium in verd. alkal. Lsg.; dunkelrote Nadelchen (aus Nitrobenzol), gelb l. in alkal. Hydro-

sulfit, braunrot in konz. Schwefelsäure; mit rauchender S. entsteht zunächst eine intensiv blaue Färbung, die aber unter völliger Zers. des Farbstoffes rasch verschwindet.

Bis-2,3-naphthothiophenindigo, $C_{24}H_{12}O_2S_2$ = III. (Mitbearbeitet von E. Eckstein.) Die Diazoverb. der 2,3-Aminonaphthoesäure läßt sich aus nicht zu verd. Lsgg. durch NaCl fast vollständig in lichtgelben, wasserlösl. Nadelchen ausfällen. Beim Eintragen in eine h. Xanthogenatlg. scheidet sich unter N-Entw. ein dunkles, nach einigem Kochen erstarrendes Öl aus; man l. in NaOH u. erwärmt mit Chlor-essigsäure. — *2,3-Naphthylthioglykolcarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_4S$, weiße Nadelchen (aus verd. A.), sintert bei 221° , F. 224° unter Schwärzung und partiellem Übergang in Naphthoxythionaphthen; ll. in A., wl. in Bzl.-KW-stoffen und Chlf. Das Na-Salz (aus der h. alkal. Lsg. mit konz. NaOH) wird mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat gekocht, das entstandene Naphthoacetoxythiophen mit verd. NaOH verseift und durch Ferricyankalium in alkal. Lsg. zum Farbstoff III. oxydiert. Letzterer bildet fast schwarze, glänzende Nadelchen (aus sd. Nitrobenzol), fast unl. in tiefsd. Mitteln, swl. in den meisten hochsd., orangerot in alkal. Hydrosulfit. Sublimiert beim Erhitzen unzers. unter Entw. roter Dämpfe. Kaum l. in konz. Schwefelsäure, olivgrün in rauchender u. Chlorosulfosäure unter B. einer wl. Sulfosäure.

Bis-1,8-naphthopenthiophenindigo, $C_{24}H_{12}O_2S_2$ = IV. Das nach ULLMANN und CASSIRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 439; C. 1910. I. 824) erhältliche Naphthostyryl wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit überschüssiger 10%ig. NaOH zu 1,8-Aminonaphthoesäure aufgespalten, deren beständige Diazionverb. schwach bräunliche, in W. wl., in NaCl-Lsg. fast unl. Nadeln bildet. Der Ersatz der Diaziongruppe durch S erfolgt besser durch Umsetzung mit K-Xanthogenat als durch Erwärmen mit Natriumdisulfidlg.; es entsteht die Verb. $C_{11}H_6OS$ = X., das innere *Anhydrid* der 1,8-Thiolnaphthoesäure, die nur in Form ihrer Salze beständig ist u. beim Ansäuern ihrer alkal. Lsgg., sogar schon beim Einleiten von CO_2 , spontan W. abspaltet. *Anhydrid* X., schwach schwefelgelbe Nadelchen (aus organischen Mitteln), F. $144,5$ bis $145,5^\circ$, fast unl. in k., swl. in h. W., ll. in den gebräuchlichen Mitteln, schwer flüchtig mit Wasserdampf; unl. in h. Sodalsg. und k. verd. NaOH, allmählich mit schwach gelber Farbe l. in w. 10%ig. NaOH, daraus durch SS. wieder fällbar. — Die alkal. Lsg. gibt bei kurzem Kochen mit chloressigsaurem Na *1,8-Naphthothioglykolcarbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_4S$ = XI.; Blättchen (aus wenig h. W.), F. 177° , sl. in h. W., ll. in A. u. Ä., kaum l. in Benzol-KW-stoffen. — Die Ringschließung gelingt durch Erhitzen der S. mit NaOH und wenig W. auf 180 – 200° , besser durch kurzes Kochen des trockenen Na-Salzes (silberglänzende Blättchen aus h. alkal. Lsg. mit konz. NaOH) mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat und Verseifung des entstandenen *Naphthoacetoxy-penthiophens* (goldgelbe Blättchen aus verd. A., F. $130,5^\circ$) mit sd., 10%ig. NaOH. — *Naphthooxypenthiophen* (XII.), gelbe Prismen (aus PAe.), F. $84,5$ – $85,5^\circ$, fast unl. in W., sl. in organischen Mitteln, schwer flüchtig mit Wasserdampf. Mit o-Nitrobenzaldehyd und HCl entsteht ein Thioindigonid, rote Nadeln. — Die Oxydation des Naphthooxypenthiophens zu *Bis-1,8-naphthopenthiophenindigo*, $C_{24}H_{12}O_2S_2$ = IV., erfolgt am besten durch Einleiten von Luft in die alkal. Lsg.; lange, stark kupferglänzende Nadeln (aus sd. Solventnaphtha), ll. in Nitrobenzol, zll. in h. Solventnaphtha, weinrot in konz. H_2SO_4 unter Zers. Verküpt sich nur schwierig, sublimiert beim Erhitzen unter starker Zers. (LIEBIGS Ann. 388. 1–23. 13/3. 1912. [22/12. 1911.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, und Wien. Chem. Lab. d. Technol. Gewerbemuseums.) HÖHN.

F. Friedländer, S. Bruckner und G. Deutsch, *Über Brom- und Methoxy-derivate des Indigos*. Die Darst. der Bromsubstitutionsprodd. des Indigblaus und Indirubins erfolgte zunächst zur Aufklärung der Konstitution des aus Murex

brandaris erhältlichen Farbstoffs des antiken Purpurs (vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1096; Monatshefte f. Chemie 30. 247; C. 1909. I. 1096. 1881), ferner um festzustellen, welchen Einfluß Zahl und Stellung der Br-Atome im Indigomolekül auf Nuance und Färbereigenschaften ausüben. Für die Darst. der Methoxyderivate des Indigblaus war der Gesichtspunkt maßgebend, daß die vom Pflanzenorganismus produzierten Farbstoffe sich häufig nur durch Zahl und Stellung der eine gemeinsame Muttersubstanz substituierenden Hydroxyl- oder Methoxylgruppen unterscheiden; die oft erheblichen Nuancenunterschiede von natürlichen Indigosorten verschiedener Provenienz sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sich in verschiedenen Pflanzen neben Indigblau auch dessen Methoxyderivate bilden. — Für die Synthesen der symm. Dibrom- u. Dimethoxyindigotine wurden nach Analogie der bekannten Methoden die verschiedenen isomeren Brom- u. Methoxy-o-nitrobenzaldehyde u. Brom-, bezw. Methoxyanthranilsäuren benutzt, die zum großen Teil noch nicht bekannt waren. — 4,4', 5,5'- und 7,7'-Dibromindigo = I, II. u. IV. differieren weder in ihren Lsgg., noch in ihren Ausfärbungen erheblich vom Indigblau, während das 6,6'-Derivat = III. eine ganz abweichende rotviolette Färbung zeigt. Auch der entsprechende 6,6-Dichlorindigo ist rotviolett, ebenso der 6,6-Dimethoxyindigo. Es übt also die Substitution in der p-Stellung zur CO-Gruppe einen ganz spezifischen Einfluß aus, der sich auch bei Thioindigoderivaten konstatieren läßt. — Die Absorptionsspektren der isomeren Farbstoffe zeigen Bänder, die wie beim Indigo nach Rot zu ziemlich scharf abgegrenzt sind u. nach Blau allmählich schwächer werden. Maxima der Absorption (Lsgg. in Tetrachloräthan): 4,4'-Dibromindigo $\lambda = 613 \mu\mu$; 5,5'-Dibromindigo 621; 6,6'-Dibromindigo 585; 7,7'-Dibromindigo 606; 4,4'-Dimethoxyindigo 603; 5,5'-Dimethoxyindigo 644; 6,6'-Dimethoxyindigo 577; 7,7'-Dimethoxyindigo 644.

4,4'-Dibromindigo = I. 2,6-Dinitrotoluol wird durch Einleiten von H_2S in die k. dargestellte, mit etwas NH_3 versetzte alkoh. Lsg. zu 2-Nitro-6-toluidin reduziert. Der Ersatz von NH_3 durch Br erfolgt glatt, wenn man die Diazoniumsulfatlösung in der Kälte in Kupferbromürbromkalium einlaufen läßt; das gebildete 2-Nitro-6-bromtoluol, $C_7H_5O_2NBr$, wird durch Wasserdampfdest. isoliert (in der Hitze entsteht daneben ein viel schwerer flüchtiges Prod., farblose Nadeln aus Lg., F. 119°); schwach gelbliche Nadeln, F. 38°, ll. in den übrigen Mitteln. Gibt mit Zinnchlorür, Sn und HCl 6-Brom-2-toluidin, schwach gelbes Öl, beim Stehen an der Luft braun, sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Die mit h. Essigsäureanhydrid entstehende Acetylverb., $C_7H_5Br \cdot CH_3 \cdot NH \cdot COCH_3$, bildet farblose Nadeln (aus Eg.), F. 163°, ll. in A. und Eg. — Man löst in 100–120 Tln. W. unter Zusatz der äquivalenten Menge Magnesiumsulfat und gibt während 3–4 Stdn. bei 80° die berechnete Menge Kaliumpermanganatlg. zu; höhere Temp. beeinträchtigt die Ausbeute. Acetylbromanthranilsäure, $C_7H_5Br(CO_2H) \cdot NH \cdot COCH_3$, farblose Nadeln, F. 224°, kaum l. in Bzl., Lg. und k. W., etwas leichter in A., Ä. u. h. W. Verd. Mineralsäuren lassen sie selbst bei langem Kochen unverändert; beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1 : 1 entsteht unter Verseifung u. Kohlensäureabspaltung das Sulfat des m-Bromanilins (m-Bromacetanilid, $C_7H_4Br \cdot NH \cdot COCH_3$, ll. Nadeln aus Lg., F. 84°). Glatte Verseifung erfolgt durch Kochen mit einem geringen Überschuß 10%ig. NaOH. — Bromanthranilsäure, $C_7H_5Br(NH_2) \cdot CO_2H$, F. 136°, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. und Lg. Bei mehrstündigem Kochen mit der 4-fachen Menge Chloressigsäure entsteht Bromphenylglycin-o-carbonsäure, $C_7H_5Br(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; Krystalle aus A. Man kocht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, verseift das durch W. als schweres Öl ausgeschiedene Bromdiactylindoxyl durch h. NaOH und füllt aus der alkal. Lsg. den Farbstoff durch Einblasen von Luft. — 4,4'-Dibromindigo, $C_{18}H_{10}O_2N_2Br_2$, kupferglänzende blaue Nadelchen (aus Chlf.), wl. in k. A. und Ä., aber erheblich leichter als Indigo, ll. in h., hochsd. Mitteln,

blau in konz. H_2SO_4 . Die Lsgg. zeigen starken rotblauen Dichroismus. Alkal. Hydrosulfit gibt eine normale Küpe.

5,5-Dibromindigo = II. Die Reduktion des Bromisatinchlorids (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1315) kann auch durch Einleiten von trockenem H_2S in die phosphoroxchloridhaltige Benzollsg. erfolgen. — Der gleiche Farbstoff wird technisch durch direkte Bromierung von Indigo in wasserfreien Lösungsmitteln erhalten. — Synthese über Bromanthranilsäure ($Br:CO_2H:NH_2 = 4:2:1$): Man erhitzt *Benzoessäure* mit der berechneten Menge Br unter Zusatz von etwas fein verteiltem Fe bis zum Verschwinden des Br, schließlich auf 270° , und nitriert die erhaltene m-Brombenzoessäure in konz. H_2SO_4 mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure unter 40° . Die Trennung der beiden Nitrosäuren erfolgt zweckmäßig mit Benzol, worin die *2-Nitro-5-brombenzoessäure* in der Hitze leicht, die *2,3-Nitro-brombenzoessäure* kaum l. ist; Spuren der leichter l. S. können ihr durch einmaliges Auskochen mit W. entzogen werden. — *5-Brom-2-phenylglycin-1-carbonsäure*, $C_9H_7Br(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Darst. nach der Vorschrift von MAUTHNER und SUDA für Anthranilsäure; gelbliche, mkr. Krystalle (aus A. und viel W.), F. 227 bis 228° unter Zers. Mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat etc. erhält man aus der S. in der üblichen Weise leicht *5,5'-Dibromindigo*; große Blätter aus h. Nitrobenzol, blau l. in konz. H_2SO_4 .

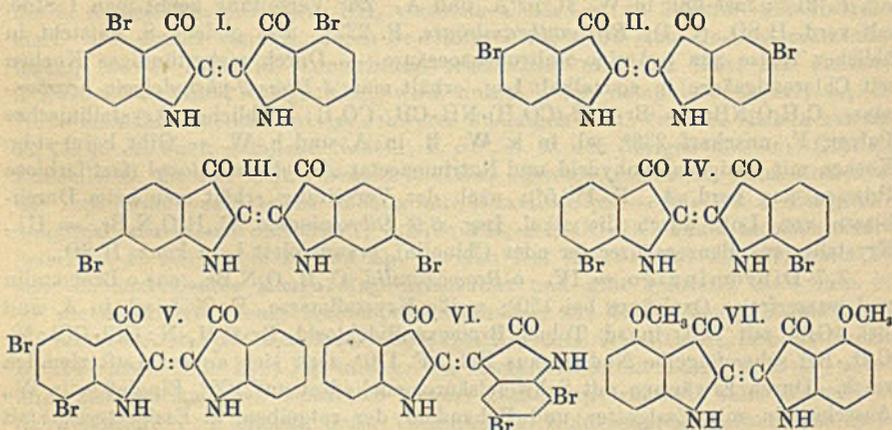
6,6-Dibromindigo = III. Für die Gewinnung größerer Mengen geht man zweckmäßiger als vom o-Nitro-p-brombenzaldehyd von der p-Brom-o-aminobenzoesäure aus. Man nitriert p-Toluidin in konz. H_2SO_4 unterhalb 40° zu o-Nitro-p-toluidin, ersetzt durch Diazotieren und CuBr die Aminogruppe durch Br, reduziert das entstandene Bromnitrotoluol nach der Isolierung durch Wasserdampfdest. mit Zinnchlorür, acetyliert und oxydiert wie oben mit Permanganat. *p-Brom-o-acetaminobenzoesäure*, $C_9H_9O_3NBr = Br\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot COCH_3$, farblose Nadeln (aus A.), F. 217° ; fast unl. in W., ll. in A. und Ä. Zur Verseifung kocht man 1 Stde. mit verd. H_2SO_4 (1:1); *Bromanthranilsäure*, F. 222° . Die gleiche S. entsteht in üblicher Weise aus p-Amino-o-nitrobenzoessäure. — Durch mehrstündiges Kochen mit Chloressigsäure in sodaalkal. Lsg. erhält man *4-Brom-2-phenylglycin-1-carbonsäure*, $C_9H_9O_4NBr = Br\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; gelbliches, krystallinisches Pulver, F. unsharp 236° , wl. in k. W., ll. in A. und h. W. — Gibt bei 1-stgd. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Acetylbromindoxyl* (fast farblose Prismen aus verd. A., F. $118,5^\circ$); nach der Verseifung erhält man beim Durchblasen von Luft durch die alkal. Lsg. *6,6'-Dibromindigo*, $C_{10}H_8O_2N_2Br_2 = III.$, Krystalle (aus Benzoessäureester oder Chinolin), braunviolett l. in konz. H_2SO_4 .

7,7-Dibromindigo = IV. *o-Bromoxanilid*, $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, aus o-Bromanilin und wasserfreier Oxalsäure bei 150° ; weiße Krystallmasse, F. 205° , wl. in A. und Bzl. Gibt mit PCl_5 in sd. Toluol Bromoxanilidchlorid, $Br\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_4\cdot Br$; schwefelgelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 110° , zers. sich an der Luft ziemlich rasch. Durch Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100° , Eingießen in W., Ausschütten mit Essigester und Behandeln der rotgelben, k. Essigesterlsg. mit wenig NaOH erhält man in minimaler Ausbeute *Bromisatin*; rotgelbe, gekrümmte Nadeln (aus Essigester oder Bzl.), F. 192° , gibt mit NaOH Farbumschlag durch Violett nach Hellgelb, mit Teerbenzol die Indopheninreaktion. — Man erwärmt in Bzl. mit PCl_5 und behandelt die Lsg. mit trockenem H_2S ; *7,7-Dibromindigo* = IV., kupferglänzende Nadelchen aus der violettstichig blauen Lsg. in Chlf., grünstichig blau l. in k. konz. H_2SO_4 .

5,7-Dibromindigo = V. entsteht leicht und glatt aus äquivalenten Mengen o,p-Dibromisatinchlorid und Indoxyl (erhalten durch Eintragen einer Phenylglycin-NaOH-Schmelze in Eg., Verdünnen mit W. und Extrahieren mit Bzl.) in Bzl.; blaue Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), in A., Chlf. etc. erheblich löslicher als 5,5'-Di-

bromindigo. — Beim Erwärmen einer essigsäuren Lsg. von Indoxyl mit der äquivalenten Menge Dibromisatin resultiert *Dibromindirubin* (*2-Indol-3-o,p-dibromindol-indigo*), $C_{16}H_8O_2N_2Br_2 = VI.$; sublimiert unter B. eines roten Dampfes in roten Nadeln, zwl. in den gebräuchlichen Mitteln mit roter Farbe. Trüb braunviolett l. in k. konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen rot unter B. einer Sulfosäure.

4,4'-Dimethoxyindigo = VII. Methoxynitrobenzonnitril ($CH_3O : CN : NO_2 = 6:1:2$) reagiert mit NaOH und H_2SO_4 anscheinend unter weitergehender Zers. Mit Zinnchlorür, Zinn und HCl entsteht 6-Methoxy-2-aminobenzonnitril, $C_8H_8ON_2 = C_6H_5(OCH_3)(CN)(NH_2)$; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 141° , wl. in h. W. und Lg., ll. in den gebräuchlichen Mitteln. — Hydrochlorid, fast farblose Nadeln. — Mit w. Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverb.*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$; weiße Nadeln (aus A.), F. 176° . — Das Methoxyaminobenzonnitril wird durch Chloressigsäure nicht angegriffen; dagegen gelingt der Ersatz eines H-Atoms der NH_2 -Gruppe durch $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wenn das Nitril vorher durch Erhitzen mit sehr konz. NaOH auf $160-170^\circ$ partiell verseift wird. *Methoxyaminobenzamid*, $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5(OCH_3)(NH_2) \cdot CONH_2$, farblose Nadeln (aus W.), in W. leichter, in Ä. schwerer l. als das Nitril. Nicht glatt zu Methoxyanthranilsäure verseifbar. — Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 1 Mol. Chloressigsäure und $\frac{1}{2}$ Mol. Na_2CO_3 in konz. Lsg. entsteht *6-Methoxy-2-phenylglycin-1-carbonsäureamid*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$; gelbliche, sehr kleine Kryställchen, F. 208° unter Zers., ll. in h. W., A. und Bzl., wl. in Ä., Lg. und Chlf. Mit KOH bei $170-190^\circ$ oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat und Oxydation in alkal. Lsg. erhält man aus dem Glycerin den 4,4'-*Dimethoxyindigo*, $C_{18}H_{14}O_4N_2 = VII.$; kupferglänzende Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), zll. in den gebräuchlichen Mitteln beim Erhitzen, ll. in hochsd., schwach blautichig grün in k. Eg., bräunlicholive, dann blau in k. konz. H_2SO_4 ; färbt aus der gelben Hydro-sulfitküpe Textilfasern in sehr reinen, stark grünlich blauen Tönen.

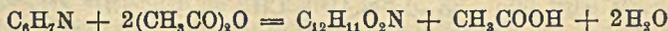


5,5'-Dimethoxyindigo (analog II). Das feste Nitrierungsprod. des *3-Methoxybenzaldehyds*, der zweckmäßig durch Schütteln von m-Oxybenzaldehyd in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat dargestellt wird, wird in wenig Bzl. gelöst; beim Stehen krystallisiert der größte Teil des *3-Methoxy-2-nitrobenzaldehyds* in Tafeln, F. 102° . Der in der Mutterlauge bleibende *6-Nitro-3-methoxy-2-benzaldehyd*, F. 82° , läßt sich durch seine größere Löslichkeit in Lg. abtrennen. Bei Dest. der 2. Mutterlauge mit Wasserdampf geht nur das 6-Nitroderivat über, während der 3. isomere *Nitromethoxybenzaldehyd* zurückbleibt. — Die B. des Farbstoffs aus dem Nitroaldehyd erfolgt mit Aceton und verd. NaOH. *5,5'-Dimethoxyindigo*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, kupfer-

glänzende Nadelchen (aus sd. Eg.), zll. in Eg., Chlf. und Tetrachloracetylen mit grünstich blauer Farbe, ebenso in konz. H_2SO_4 .

6,6'-Dimethoxyindigo (analog III.). *Methyläther des Acetamino-p-kresols*, $C_{10}H_{13}O_2N$, aus Acetaminokresol in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; weiße, flache Nadeln (aus Lg.), F. unscharf 93—95°, ll. in h. W., A. und Lg. — *Äthyläther*, $C_{11}H_{15}O_2N$, analog mit Äthylbromid erhältlich, weiße Nadeln (aus Lg.), F. 126°, in W. etwas schwerer l., ll. in den gebräuchlichen Mitteln. — *Methoxyacetanthranilsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$, aus Acetaminokresoläther in sd. Magnesiumsulfatlsg. mit $KMnO_4$; Ausbeute 80%. Weiße Nadeln (aus A.), F. 199° unter Zers., wl. in Bzl., Lg., Ä., Chlf., ll. in A. — *Äthoxyacetanthranilsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, analog in Darst. und Löslichkeit, F. 182—183°. — Die Verseifung der beiden Acetanthranilsäuren erfolgt leicht bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 (1 : 1). — *Methoxyanthranilsäure*, $C_9H_9O_3N$, Blättchen (aus A.), F. 166° unter Zers., swl. in Lg., Bzl., Chlf., wl. in k., leichter in sd. W.; die Lsgg. zeigen äußerst schwache, bläuliche Fluorescenz. — *Methylester*, weiße Nadelchen von schwachem Fliedergeruch, F. 75°. — *Äthoxyanthranilsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, Blättchen (aus A.), F. 174°, Löslichkeit wie beim Methoxyderivat. — Zur Überführung der Anthranilsäuren in ihre Glycinderivate kocht man mit Chloressigsäure in 10%ig. NaOH. — *5-Methoxyphenylglycin-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_5N$, schwach bräunliche, mkr. Nadelchen (aus h. W. oder A.), F. 157—161° unter Zers., ll. in h. W. und A. — *5-Äthoxyphenylglycin-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{13}O_5N$, schwach rötliche, mkr. Nadelchen (aus h. W.), F. 166—167°. Die entsprechenden Indigotine werden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, Verseifung Oxydation in alkal. Lsg. mit Luft erhalten. — *6,6'-Dimethoxyindigo*, kupferglänzende Nadeln (aus sd. Eg.), schwach violett l. in k. Eg., rotviolett in k. konz. H_2SO_4 . — *7,7'-Dimethoxyindigo*, $C_{16}H_8O_2N_2(OCH_3)_2$ (analog IV.), aus Nitromethoxybenzaldehyd mit Aceton u. NaOH; kupferglänzende Nadeln (aus Solventnaphtha), intensiv blau l. in k. Eg., blau in konz. H_2SO_4 . — Bei der Entmethylierung hinterbleibt ein gelber Nd., gelb l. in NaOH; die Lsg. wird an der Luft schnell blau und scheidet dann einen dunklen Nd. ab, unl. in fast allen Lösungsmitteln, vermutlich ein Zersetzungsprod. eines intermediär entstandenen Dioxindigos. (LIEBIGS Ann. 388. 23—49. 13/3. [12/1.]) HÖHN.

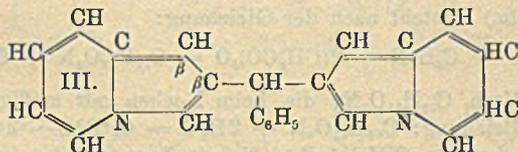
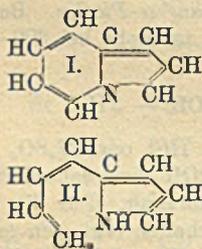
M. Scholtz, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin*. Bei der Einw. von 6—7 Tln. Essigsäureanhydrid auf 1 Tl. α -Picolin im Rohr bei 200—220° (8 Stdn.) entsteht nach der Gleichung:



eine Verb. $C_{12}H_{11}O_2N$, die beim Kochen mit mäßig konz. HCl oder H_2SO_4 nach der Gleichung: $C_{12}H_{11}O_2N + 2H_2O = C_8H_7N + 2CH_3COOH$ eine sauerstofffreie Base der Zus. C_8H_7N gibt, die ein Isomeres des Indols darstellt. Für die Verb. $C_{12}H_{11}O_2N$ läßt sich aus ihren Eigenschaften u. ihrem Verhalten (vgl. den experimentellen Teil) mit einiger Sicherheit nur ableiten, daß sie der Zus. $C_8H_3(CH_2COCH_3)_2$ ($NCOCH_3$) entspricht. Da sie ferner, wie die Unters. der Base C_8H_7N ergeben hat, noch die Kohlenstoff-Stickstoffverkettung des α -Picolins aufweisen muß, bezeichnet Vf. sie in Analogie mit dem Ausdruck Anilid mit dem Namen Picolid. Der Verb. C_8H_7N gibt Vf. auf Grund ihres Verhaltens die Formel I. und den Namen Pyrrocolin. Der Übergang dieser Verb. in ein wahres Pyrrolderivat durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff dürfte durch Sprengung des Pyridinringes unter B. der Verb. II., die ein α -Butadienylpyrrol darstellt, zu erklären sein. Der Grund dafür, daß nach dieser Formulierung bei der Einw. von naszierendem Wasserstoff der Stickstoff-Kohlenstoffsechseckring gesprengt wird, während die konjugierten Doppelbindungen des ehemaligen Pyridinringes unangegriffen bleiben, dürfte in den Span-

nungsverhältnissen liegen, welche die Kombination der beiden Ringsysteme hervorruft. Eine weitere Aufnahme von Wasserstoff findet, auch bei sehr energischer Behandlung mit Na und A. oder anderen Reduktionsvers., nicht statt. — Sowohl das Pyrrocolin (I.), wie sein Dihydroderivat (II.) kondensieren sich mit Aldehyden, und zwar tritt 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. des Pyrrolderivats unter Wasseraustritt in Rk. Der Eingriff der Aldehydgruppe findet in Analogie mit den methylierten Indolen (vgl. EMIL FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2988) an dem β -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes statt, so daß der Verb. aus Pyrrocolin und Benzaldehyd die Formel III. oder, wenn die Kondensation an dem anderen β -Kohlenstoffatom stattfindet, die dieser entsprechende Formel zukommt. Chloralhydrat reagiert nur mit 1 Mol. Pyrrocolin. — Von anderen Pyridin homologen wurde bisher nur mit dem α, γ -Lutidin eine entsprechende Umsetzung, aber mit viel geringerer Ausbeute, erzielt, unter B. einer Verb., die als Methylpicolid, $C_{13}H_{13}O_2N$, aufzufassen sein wird.

Experimenteller Teil. *Picolid*, $C_{12}H_{11}O_2N$, B. s. o., weiße Nadeln aus W., F. 176°, l. in ca. 50 Tln. k. A., sll. in Chlf., Pyridin, Eg., fast unl. in Ä.; l. in konz. H_2SO_4 , fällt auf Zusatz von W. wieder aus; besitzt keine basischen Eigenschaften; läßt sich durch Oxydation leicht zu einer Pyridincarbonsäure abbauen; entfärbt augenblicklich $KMnO_4$, wobei sie offenbar sehr weitgehend zers. wird; läßt sich bei 360° unter nur geringer Zers. destillieren; bleibt bei mehrstündigem Kochen mit NaOH oder alkoh. KOH unverändert. Es addiert in Chlf.-Lsg. Br unter B. von Verb., die ca. 2 u. 4 Atome Br enthalten, aber sehr unbeständig sind; die Verb. mit 4 At. Br zers. sich sehr bald unter Abgabe von HBr zu einer schwarzen M., und das Dibromid gibt beim Lösen in Aceton sein Br ab unter Rückbildung des Picolids. Das Picolid gibt bei der Dest. über Zn-Staub eine geringe Menge eines hochsiedenden Öles von starker Pyrrolrk., das aber keinen konstanten Kp. zeigt. — Die Entstehung des Picolids läßt sich geradezu als *Reagens auf α -Picolin* benutzen, denn selbst ein Pyridinbasengemisch, das nur wenige % α -Picolin enthält, gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Picolid. Vf. konnte auf diese Weise im käuflichen Pyridin einen geringen Gehalt an α -Picolin nachweisen. — *Picolidoxim*, $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_{11}ON(:NOH)$, fast farblose Nadeln, aus A., F. 244°, bildet aus sehr viel W. wollige, haarförmige Nadeln. — *Picolidphenylhydrazon*, $C_{18}H_{17}ON_3 =$



$C_{12}H_{11}ON(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)$, gelbe Nadeln, aus viel h. A. + W., F. 168°. — *Picolidsemicarbazon*, $C_{13}H_{14}O_2N_4 = C_{12}H_{11}ON(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$, gelbe, rhombische Tafeln, aus A., F. 233°. — Zur Kondensation des Picolids mit aromatischen Aldehyden wurde das Picolid in A. mit der ber. Menge Aldehyd und 10%ig. NaOH versetzt. Das Prod. aus je 1 Mol. Aldehyd und Picolid konnte nur beim Piperonal u. beim *p*-Toluylaldehyd isoliert werden. — *Dibenzalpicolid*, $C_{26}H_{16}O_2N = (C_6H_5CH:)_2 \cdot C_{12}H_9O_2N$, gelbe Nadeln, aus Chlf. + absol. A., F. 208°, ll. in Chlf., swl. in A., färbt konz. H_2SO_4 intensiv violett. — *Di-p-methylbenzalpicolid*, $C_{28}H_{23}O_2N$, goldgelbe Blättchen, aus A., F. 202°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blaugrüner Farbe, die auf Wasserzusatz rot wird. — *Mono-p-methylbenzalpicolid*, $C_{20}H_{17}O_2N$, gelb, aus

A. + W., F. 152°, l. in H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — *Difuralpicolid*, $C_{22}H_{15}O_2N$, gelbe Nadeln, aus Pyridin + A., F. 210°, swl. in A., l. in H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe, die auf Zusatz von wenig W. in Blutrot umschlägt. — *Dicinnamalpicolid*, $C_{30}H_{25}O_2N$, orangefarbene Nadeln, aus Pyridin + A., F. 217°; fast unl. in A., färbt konz. H_2SO_4 dunkelgrün. — *Di-p-isopropylbenzalpicolid*, $C_{32}H_{31}O_2N$, B. aus Cuminol; gelbe Nadeln, aus A., F. 214°; die Lsg. in H_2SO_4 zeigt starke Fluorescenz, im durchfallenden Lichte ist sie indigoblau, im auffallenden rot. — *Dipiperonalpicolid*, $C_{28}H_{19}O_6N$, orangefarbene Prismen, aus Pyridin + A., F. 141°; l. in H_2SO_4 mit äußerst intensiv violetter Farbe, die auf Zusatz von wenig W. blutrot, durch viel W. reingelb wird; fast unl. in A. — *Monopiperonalpicolid*, $C_{20}H_{15}O_4N$; orangefarbene Nadeln, aus A., F. 152°; reagiert mit H_2SO_4 wie die Dipiperonalverb.

Pyrrocolin, C_8H_7N (I), B. s. o.; farblose Blättchen, aus verd. A., F. 74°, Kp. 205°, riecht naphthalinartig; sl. in Alkohol; wird durch NaOH aus saurer Lsg. gefällt; geht leicht bei der Dest. mit Wasserdampf über; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, in verd. SS. beim Erwärmen; die Lsgg. in SS. färben sich bald dunkel, beim Eindampfen der sauren Lsg. tritt Zers. ein; ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel, reduziert in schwefelsaurer Lsg. $KMnO_4$ und Chromsäure sofort. Gibt in sehr verd. H_2SO_4 mit Kaliumjodat eine klare tiefindigoblaue Lsg., wobei keine Jodausscheidung stattfindet, nach kurzer Zeit tritt Trübung ein. Gibt die Fichtenspan- u. die Isatinrk. des Pyrrols, andererseits auch die Rk. des Indols. — Zur Kondensation des Pyrrocolins mit Aldehyden wird 1 g Pyrrolin in 20 cem A. gel. und 1 g des Aldehyds hinzugefügt. Die farblosen Kondensationsprodd. werden an der Luft in kurzer Zeit dunkelblau. *Benzaldipyrrocolin*, $C_{23}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5N)_2$, F. 210—212°, verwandelt sich, wie die folgenden, beim Schmelzen in eine tiefblaue, dicke Fl.; kaum l. in A., ll. in Pyridin. — *p-Methylbenzaldipyrrocolin*, $C_{24}H_{20}N_2$, F. 92°. — *Cinnamaldipyrrocolin*, $C_{25}H_{20}N_2$, gelbes Krystallpulver, aus Pyridin + A., schwärzt sich oberhalb 200° und verwandelt sich allmählich in eine schwarzblaue Fl.; unl. in A. — *Furaldipyrrocolin*, $C_{21}H_{16}ON_2$, F. 148—149°. — *Piperonaldipyrrocolin*, $C_{24}H_{19}O_2N_2$, B. aus Piperonal und Pyrrocolin ohne Alkoholzusatz bei Wasserbadtemp.; hellgelbes Pulver, aus Pyridin + A., F. 145—150°; l. in Pyridin mit dunkelblauer Farbe. — *Chloralpyrrocolin*, $C_{10}H_5Cl_3ON = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N$, farblose Blättchen, aus verd. A., F. 92°.

Dihydropyrrocolin, C_8H_9N (II), B. aus Pyrrocolin mit Na und A., farbloses Öl, Kp.₇₆₃ 198—199°; riecht aromatisch; fluoresciert schwach blau; D.²⁰ 1,0211; verhält sich wie ein echtes Pyrrolderivat; besitzt gar keine basischen Eigenschaften mehr; bräunt sich allmählich an der Luft; unl. in SS.; gibt beim Erwärmen mit HCl ein festes, rotes Prod., gibt mit Pikrinsäure Rotfärbung, mit Sublimatlg einen weißen, kristallisierten Nd. der Zus. $C_8H_9N, 2HgCl_2$, der sich oberhalb 90° zers., ohne zu schm. — Die Kondensation mit Aldehyden erfolgt hier ohne Alkoholzusatz, bei Wasserbadtemp. Diese Verb. halten sich an der Luft unverändert. — *Benzalbisdihydropyrrocolin*, $C_{23}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5N)_2$, fast weiße Krystalle, aus Pyridin + A., F. 118—120° zu einer undurchsichtigen, tiefdunklen Fl. — *Furalbisdihydropyrrocolin*, $C_{21}H_{20}ON_2$, farbloser Nd., aus Pyridin + A., F. 132°. — *Methylpicolid*, $C_{13}H_{13}O_2N$, B. aus α, γ -Lutidin bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid; farblose, rhombische Tafeln, aus sehr viel h. W., F. 180°; Löslichkeitsverhältnisse wie die des Picolids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 734—46. 23/3. [24/2.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ. Pharmazeut. Abt.) BUSCH.

B. Sjollemo und I. J. Rinkes, *Die Hydrolyse des Kartoffeleiweißes*. Vff. benutzten für ihre Unters. zum Teil ein weniger reines Kartoffeleiweiß, mit 14,7 bis 14,9% N, daß ca. 8% stickstofffreie Verunreinigungen enthielt, zum Teil aber, z. B. für die Bestst. nach der Methode von VAN SLYKE ein von ihnen erhaltenes

reineres Prod. mit 15,9% N. — Die verschiedenen Diaminosäuren bestimmten Vff. nach der Methode VAN SLYKE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3170; C. 1911. I. 263). Verss. über die Hydrolyse mit Fluorwasserstoffsäure des Eiweißes, die nach HUGOUNENQ und MOREL (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 236; C. 1909. I. 925) der mit HCl oder mit H₂SO₄ vorzuziehen sein sollte, ergaben, daß, wenn man annimmt, daß mit HCl eine vollständige Hydrolyse stattfindet, nach der Behandlung mit HCl noch etwa $\frac{1}{8}$ Teil des Aminostickstoffs in Polypeptidbindung vorhanden gewesen sein muß. — In den weiteren Abschnitten ihrer Arbeit beschreiben Vff. die Best. der verschiedenen Diaminosäuren nach KOSSEL und PATTEN, weiter die Best. der Monoaminosäuren nach der von EMIL FISCHER eingeführten Estermethode und zum Schluß die Best. des Tyrosins.

Bei den geringen Mengen Eiweiß, welche den Vff. zur Verfügung standen, konnte nicht nach Serin, Oxyprolin und Tryptophan gesucht werden. Bei den gefundenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Verluste bei Verarbeitung einer ziemlich kleinen Menge relativ groß sind, und daß die schwierig zu entfernenden Verunreinigungen des von den Vff. untersuchten Eiweißes einen ungünstigen Einfluß auf die Verarbeitung des Hydrolysats ausgeübt haben. — Aus 100 g Kartoffel-eiweiß (ber. nach 16% N) erhielten sie, in g: Ammoniak: 1,8, Histidin: 2,3, Arginin: 4,2, Lysin: 3,3, Cystin: 4,4, Glutaminsäure: 4,6, Prolin: 3,0, Alanin: 4,9, Leucin: 12,2, Valin: 1,1, Valin + Alanin: 8,2, Valin + Leucin: 1,9, Phenylalanin: 3,9, Tyrosin: 4,3. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 368—84. 19/2. 1912. [8/12. 1911.] Utrecht. Chem. Lab. der Tierarzneischule.) BUSCH.

A. Kossel und A. T. Cameron, *Über die freien Aminogruppen der einfachsten Proteine*. Um zu entscheiden, ob der früher (vgl. KOSSEL, KENNAWAY, Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 486; C. 1911. II. 767) angenommenen Formel: NO₂·NH·CNH·NH·CH₂·CH₂·CH₂·CHNH₂·COOH, entsprechend am Ornithinrest des Nitroarginins eine freie Aminogruppe vorhanden ist, haben Vff. einige Verss. mit Hilfe des von VAN SLYKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3170; Journ. of Biol. Chem. 9. 185; C. 1911. I. 263. 575) angegebenen Verf. zur Best. des freien Aminostickstoffs angestellt. Die Aminogruppe des Guanidins und ebenso die des *asymm. Nitroguanidins* wird unter den von VAN SLYKE angegebenen Versuchsbedingungen nicht von salpetriger S. angegriffen, während die Aminogruppe der Aminosäuren ihren N vollständig abgibt. Da nun das aus Nitroclupein gewonnene Nitroarginin bei dem Vers. so viel N entwickelte, wie der Zers. einer Aminogruppe in einem Mol. Nitroarginin entsprach, diese Aminogruppe aber nur die des Ornithinrestes sein konnte, so ist der Ornithinrest des Arginins mit seiner Aminogruppe an das benachbarte Carboxyl gebunden, u. diese Verb. wird bei der Hydrolyse des Clupeins oder Nitroclupeins gelöst. Für die Verb. der Arginingruppen im Clupein ergibt sich also das folgende Schema: ...CO·NH·CH(C₂H₅·NH·CNH·NH₂)·CO·NH·CH(C₂H₅·NH·CNH·NH₂)·CO·NH...

Durch folgende Erfahrungen werden Vff. veranlaßt, in dem Mol. der zur Salmingruppe gehörigen Protamine eine endständige Stellung des Guanidinrestes, obiger Formel entsprechend, anzunehmen: 1. Die Nitrierung verläuft ebenso wie beim Guanidin selbst. 2. Das Säurebindungsvermögen des ganzen Salminmoleküls ist ebenso groß wie das der in ihm enthaltenen Guanidingruppen. 3. Unzersetztes Clupein oder *Salmin* gibt bei dem Verf. von VAN SLYKE keine Entw. von N, ihre freien Aminogruppen verhalten sich also wie die des Guanidins. Wenn man die Protamine durch Säurehydrolyse in Protone umwandelt, so werden Aminogruppen frei. Unterwirft man daher ein teilweise hydrolysiertes Clupein der Einw. von salpetriger S., so stellt sich, wie der Vers. beim *Protonsulfat aus Salmin* zeigte, eine Gasentw. ein. — Komplizierter wird die Beantwortung der Frage nach den

reaktionsfähigen Gruppen des Proteinnol. bei denjenigen Proteinen, welche Lysin enthalten. Beim *Cyprinin*, das mindestens 30,3% seines gesamten N in Form von Lysin enthält (vgl. KOSSEL, DAKIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 40. 567; C. 1904. I. 591), wurden 23,6% seines gesamten N durch salpetriges S. in Freiheit gesetzt. Beim *Sturin* entsprach der entwickelte N, 6,9% seines gesamten N-Gehaltes, annähernd der ganzen Menge des im Lysin enthaltenen N. — Da die Menge des Lysins bei weitem nicht ausreicht, um das Säurebindungsvermögen des Sturins zu erklären, so müssen im Sturin neben den Aminogruppen des Lysins noch andere im freien Zustande vorhanden sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 457—63. 19/2. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

C. A. Jacobson, *Alfalfon, ein Keton der Zusammensetzung $C_{21}H_{42}O$ aus der Luzerne (Alfalfa). Untersuchungen über Luzerne.* Teil II. (Teil I. vgl. S. 502.) Vf. hat beim Extrahieren von lufttrockener *Luzerne* (Alfalfa) mit 95% ig. A. einen grünen Nd. erhalten. Durch Ätherextraktion wird ein flockiges Pulver erhalten, welches zu nachstehenden Unterss. Verwendung findet. $\frac{1}{2}$ g der Pulver werden mit 150 g HNO_3 (D. 1,104) 2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Ölsäure findet sich in beträchtlicher Menge in dem s. Reaktionsprod. Das von S. befreite Prod. wird mit Aceton extrahiert, beim Abkühlen scheidet sich ein weißer, voluminöser Nd. ab, der aus *Myriston* besteht. Der in Aceton unl. Teil besteht aus einem weißen, amorphen Pulver eines Ketons von der Zus. $C_{21}H_{42}O$, welches der Vf. *Alfalfon* genannt hat. In W. unl., desgl. in h. und k. Aceton, sowie Ä. u. k. A., in h. A. l., desgl. in Chlf. und CS_2 , beim Erwärmen. Eine Mischung von 90% absol. A. und 10% Amylalkohol löst das Keton in der Wärme, in der Kälte scheidet es sich wieder aus, analog wirkt eine Mischung von 90% PAe. und 10% Amylalkohol. Aus dem letzten Gemisch umkrystallisiert, F. 88,5—88,8°. Die elektrischen Eigenschaften des Alfalfons sind denen des Myristons gleich. Brom wirkt nicht ein, Rkk. auf Phenole und Alkohole verlaufen negativ, sowie die auf die Cholesteringruppe. Gegen Lackmus und Phenolphthalein erweist sich das Keton negativ. Die Lsg. in Chlf. zeigt keine Absorptionsänderungen weder im sichtbaren, noch im ultravioletten Teil des Spektrums. Mit Bichromat und H_2SO_4 resultiert keine S. Mit Na und A. erhält man das *Alfalfoncarbinol*, $C_{21}H_{43} \cdot OH$. L. in h. Aceton, unl. in k. Aceton, in h. A. leichter l. als das Keton. In Chlf. und Amylalkohol bei Zimmertemp. l. In CS_2 geht es in kolloidale Lsg., beim Erwärmen tritt Lsg. ein. Umkrystallisiert aus Aceton, erhält man ein rein weißes, amorphes Pulver, F. 86,3—86,5°. Die Ortsbest. des Ketons bzgl. des Carbonyls hat noch zu keinem Ergebnis geführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 300—2. März. [13/1.] Reno, Nevada. Agr. Exp. Stat.)

STEINHORST.

G. Barger und H. H. Dale, *Bemerkung zur Mitteilung von D. J. Burmann: „Über ein neues aktives Prinzip des Roggenmutterkorns“* (S. 1221). Vf. machen darauf aufmerksam, daß die Anwesenheit von p-Oxyphenyläthylamin in Mutterkorn von ihnen schon vor 3 Jahren mitgeteilt ist (Journ. Chem. Soc. London 95. 1123; C. 1909. II. 834). Dann ist hervorzuheben, daß nicht nur dieses, sondern auch das Ergotoxin und das Iminazolyläthylamin die Träger der physiologischen Wrkg. sind. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 187—88. 30/3.)

GRIMME.

Emmanuel J. Emmanuel, *Über den Harzbalsam von *Abies Cephalonica*.* Der Balsam ist graugelb, von Honigkonsistenz, angenehm terpentinartigem Geruch und

aromatischem, etwas bitterem Geschmack, l. in A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., Pyridin, Toluol, l. zu 95% in Holzgeist, unvollständig l. in CS₂ und CCl₄, wl. in PAe., swl. in Eg. SZ. direkt 113,54, indirekt 128,31, VZ. k. 137,06, h. 157,54. Die äth. Lsg. des Harzes gab an 1%ig. Ammoniumcarbonatlg. 5,2% einer einbasischen S., *Elatinsäure*, C₈H₁₂O₂, ab; weißes, amorphes Pulver, F. 124—126°, bildet ein in A. l. Bleisalz: SZ. direkt 393,1, indirekt 396,9, VZ. k. 405,3, h. 411,6, Jodzahl 47,11. — Der mit Ammoniumcarbonat erschöpften Harzlg. entzog 3%ig. Sodalsg. eine Rohsäure in einer Ausbeute von ca. 70%, die durch Bleiacetat in *Elatinsäure* und *Elatinolensäure* getrennt werden konnte. — *Elatinsäure*, C₁₁H₁₆O₂, amorph, F. 78—80°, einbasisch, bildet ein in A. unl. Bleisalz; SZ. direkt 281,40, indirekt 287,30, VZ. k. 296,10, h. 302,40, Jodzahl 39,37. — *Elatinolensäure*, C₈H₁₄O₂, amorph, F. 118—120°, einbasisch, bildet ein in A. l. Bleisalz, SZ. direkt 360,10, indirekt 361,50, VZ. k. 369,60, h. 382,20, Jodzahl 44,95. — Die mit Alkali erschöpfte und vom Ä. befreite Harzlg. lieferte bei der Wasserdampfdest. 17,4% eines äth. Öles, leicht bewegliche, farblose Fl. von angenehmem, terpenartigem Geruch, D.¹⁵ 0,9279, Kp. 89°, [α]_D = -68°, n_D^{13,5} = 1,4745. — Nach der Dest. des äth. Öles hinterblieb das *Resen*, C₂₄H₄₂O, gelblichweißes Pulver, F. 92—96°, in einer Ausbeute von 1,04%. — In dem Harzbalsam ist außerdem ein Bitterstoff enthalten. — Bei der trockenen Dest. des Balsams wurde die B. von Bernsteinsäure nicht beobachtet. (Arch. der Pharm. 250. 104—10. 20/3. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Emmanuel J. Emmanuel, *Über das kretische Ladanum*. Das vorliegende Ladanum stammte von *Cistus creticus*. Dunkelbraune, in der Wärme stark klebende M. von angenehmem, eigentümlichem Geruch u. balsamischem, bitterem und brennendem Geschmack, unl. in W., fast unl. in PAe., l. in A. zu 57%, in Ä. zu 61%, in Aceton zu 55%, in Methylalkohol zu 42%, in Bzl. zu 60%, in Chlf. zu 69%, in Toluol zu 43%, in CS₂ zu 45%, in Eg. zu 35%, in CCl₄ zu 42%, in Pyridin zu 52%, in Amylalkohol zu 50%, in A. + Aceton zu 60%. — Der äth. Harzlg. wurden durch 1%ig. Sodalsg. 48% einer rotgelblichen, weichen Harzsäure, SZ. direkt 169,4, indirekt 178,5, VZ. k. 187,6, h. 193,2, entzogen. Durch Extraktion des in Ä. unl. Rückstandes mit A., Eindampfen des alkoh. Auszuges u. Eingießen des Rückstandes in HCl-haltiges W. wurden weitere 17% einer hellbraunen, klebrigen Harzsäure, SZ. direkt 135,1, indirekt 142,5, VZ. k. 159,9, h. 163,8, erhalten. — Die durch Sodalsg. erschöpfte äth. Harzlg. wurde vom Ä. befreit und der Rückstand der Wasserdampfdest. unterworfen. Hierbei ließen sich 2% eines äth. Öles, hellbraune Fl. von ladanum-campherartigem, starkem, angenehmem Geruch, D. 0,928, Kp. 225°, n_D^{13,5} = 1,5118, gewinnen. Die weiter fortgesetzte Wasserdampfdest. lieferte dann 0,8% *Ladaniol*, C₁₇H₃₀O, farblose, monokline Prismen aus A. + Holzgeist, F. 89°, ll. in Ä., Chlf., Aceton, l. in A. u. Holzgeist, unl. in W., Geruch schwach aromatisch, färbt sich mit H₂SO₄ rotbraun, mit HNO₃ und ZnCl₂ dagegen nicht. Ist vielleicht identisch mit dem Champacel (Guajol). — Nach der Abscheidung des Ladaniols hinterblieben 15% eines *Resens*, C₁₀H₂₀O, grauweißes Pulver, F. 125—129°. — Das Ladanum enthielt außerdem 3,5% Gummi und 12% Asche, sowie Bitterstoffe u. Farbstoffe. (Arch. der Pharm. 250. 111—17. 20/3. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Kraft, *Die Glucoside der Blätter der Digitalis purpurea*. (Kurzes Ref. nach Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm.; s. C. 1911. I. 1698.) Nachzutragen ist folgendes. *Anhydrogitaligenin*, flache Platten aus sd. A., F. 216—219°, l. in zwölf Teilen sd. A. Gibt mit dem KILIANISCHEN Reagens prachtvolle Violett färbung. — Bei der Hydrolyse des *Anhydrogitalins* entsteht Anhydrogitaligenin u. Digitoxose; der l. c. erwähnte nicht krystallisierende Zucker ist keine besondere Zuckerart,

sondern nur unreine Digitoxose. — Aus den Elementaranalysen leitet Vf. als vorläufige Werte für *Anhydrogitaligenin*, $C_{22}H_{34}O_6$, für *Anhydrogitalin*, $C_{28}H_{46}O_9$, für das *Gitalin*, $C_{28}H_{48}O_{10}$, für das *Hydrat* des letzteren $C_{28}H_{48}O_{10} + 4H_2O$, ab. — Das schärfste Merkmal für die Reinheit des *Digitoxin* ist folgendes: *Digitoxin*, aus 69–70%ig. A. umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, darf bei 75–80° absol. keine Sinterung zeigen. In KILIANISchem Reagens löst es sich mit rein brauner Farbe; in auffallendem Licht ist die Lösung undurchsichtig. Bei der KELLERschen Rk. entsteht in der Trennungszone ein brauner Ring, und darüber färbt sich der Eg. nach und nach blau bis blaugrün, während unten in der H_2SO_4 gar keine Rk. entsteht. Bei der Hydrolyse in alkoh. Lsg. mittels verd. HCl spaltet sich das *Digitoxin* in *Digitoxigenin* u. *Digitoxose*; das *Digitoxin* ist also ein Glucosid. Das reine *Digitoxigenin* krystallisiert aus A. in einheitlichen, derben Krystallen, die bei 230° sintern und bei 236° schm. Löst sich in KILIANISchem Reagens mit rein brauner Farbe; eine vorübergehende violette Nuance dürfte auf die Ggw. einer Spur von *Gitalin* zurückzuführen sein. Das von KILIANI neben dem *Digitoxin* vom F. oberhalb 240° aus verd. A. erhaltene Hydrat vom F. 145–150° hat Vf. nicht beobachtet; das KILIANISche Präparat wird wahrscheinlich *Gitalin* enthalten haben.

Das vom Vf. in dem wss.-alkoh. Blätterauszug aufgefundene neue Glucosid ist von ihm jetzt mit *Gitin* bezeichnet worden. Dasselbe löst sich in 250 Tln. sd. Methylalkohol, 120 Tln. sd. A. und 25 Tln. h. 70%ig. A. Das aus verd. A. auskrystallisierte *Gitin* wird bei 115° wieder wasserfrei. Durch verd. HCl wird das *Gitin* in alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemp. sehr langsam in Galaktose und *Digitoxigenin* gespalten. Bei der Elementaranalyse lieferte das *Gitin* 55,25, 55,18% C und 8,05, 8,09% H. (Arch. der Pharm. 250. 118–41. 20/3. Brugg. Privat-Lab.)

DÜSTERBEHN.

E. V. Flack, *Analyse der Ananas (Ananas sativus)*. Die Analyse der frischen Frucht u. der Pflanze ergab folgende Werte in %, wobei sich die eingeklammerten Zahlen auf die ganze Pflanze beziehen: Wasser 83,86 (81,45), Fett 1,11 (0,47), Eiweiß 0,49 (0,75), Rohfaser 0,33 (3,25), stickstofffreier Extrakt 13,51 (12,02), Asche 0,70 (2,06), SiO_2 0,069 (1,12), CaO 0,047 (0,121), K_2O 0,358 (0,356), P_2O_5 0,024 (0,029). (Chem. News 105. 99. 1/3. [29/1.] Grahamstown. Government Analyt. Lab.) FRANZ.

Frederick B. Power und Thomas Callan, *Chemische Untersuchung von Jambulsamen*. Vf. geben nähere botanische Beschreibung der Stammpflanze *Eugenia Jambolana* Lam. (= *Syzygium Jambolanum* D. C.) und der Samen. Die Literatur über ältere chemische Unterss. ist beigegeben. Bei ihren eigenen Verss. ergaben die Samen bei fortschreitender Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln folgende Extraktausbeuten: PAe. (Kp. 35–50°) 0,6%, Ä. 0,8%, Chlf. 0,6%, Essigäther 3,2% und A. 6,8%. Durch Extraktion mit A. allein wurden 32,9% eines dicken Extraktes erhalten, welches nach näher angegebenem Verf. weiterverarbeitet wurde. Isoliert wurden geringe Mengen eines hellgelben äth. Öles mit angenehmen Geruch, frei von Furfuraldehyd. Bei 25 mm B. beginnt es bei 108° zu sieden, die größte Menge geht bei 145–155° über, der Rest bei 155–170°. D_{20}^{20} 0,9258, $\alpha_D = -2^\circ 51'$ (im 50 mm-Rohr). Ferner Tannin, Gallussäure und ein Zucker, dessen Phenylglucosazon bei 207° schm., ein nicht näher identifizierter phenolartiger Körper und ca. 1–2% Fett, enthaltend Oleinsäure, Linolensäure, Palmitin- und Stearinsäure und Spuren Phytosterin. Als wichtigster Bestandteil konnte eine phenolartige Verb. isoliert werden, die Vf. *Jambulol* nennen. Alkaloide und Enzyme waren nicht nachweisbar. Die Angaben POTTIEZ' (Ann. de Pharm. 5. 491–93) über Anwesenheit von Quercitol und Zimtsäure, sowie die Angaben

BÖRSCHS (Apoth.-Ztg. 14. 510; C. 99. II. 626) über das V. des Glucosids Antimellin konnten nicht bestätigt werden.

Jambulol, $C_{18}H_{20}O_4(OH)_2$. Das alkoh. Extrakt der Jambulsamen wird zunächst mit wss. A. und 5% H_2SO_4 , bis es sich nicht mehr löst, gekocht, der Rückstand mit absol. A. einige Stunden gekocht und die auch jetzt noch ungel. Substanz aus Pyridin umgelöst. Man erhält so wohlausgeprägte, dunkle Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin und Waschen mit A. braune Krystalle mit Krystalllösungsmittel bilden. Schm. nach dem Trocknen bei 105° noch nicht bei 340° . L. in verd. Sodalsg., in verd. KOH mit gelber Farbe. Fällt aus den alkal. Lsgg. beim Ansäuern quantitativ aus. Unl. in allen organischen Lösungsmitteln außer Pyridin. L. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, in verd. HNO_3 mit tief roter, wenig beständiger Farbe. — *Pentaacetyljambulol*, $C_{18}H_{20}O_9(CO \cdot CH_3)_5$. B. durch Kochen von Jambulol mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus sd. Nitrobenzol. Hellbraune Nadelchen, F. 335° unter Zers. — *Pentabenzoyljambulol*, $C_{18}H_{20}O_9(CO \cdot C_6H_5)_5$. B. durch Erwärmen der Lsg. von Jambulol in Pyridin mit überschüssigem Benzoylchlorid. Aus Pyridin kleine, farblose Blättchen, die bei 328° erweichen, F. 333° unter Zers. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 414—17. 30/3. London E. C. WELLCOME Chemical Research Laboratories.) GRIMME.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Untersuchungen über die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 404—21. — C. 1911. II. 293.) ROTH-Cöthen.

Peter Bergell und Paul Boll, *Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* (VII. Mitteilung; VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 97; C. 1910. II. 555.) Vf. konnten in vorliegender Arbeit durch vier Verss. feststellen, daß die im Pankreassaft enthaltenen Fermente, soweit sie Eiweiß oder Aminosäurederivate spalten, durch Einw. von Normalsalzsäure mehr oder weniger geschädigt, in einem Falle sogar gänzlich unwirksam wurden. Am wenigsten wurde das Seidenpepton spaltende Ferment angegriffen, während die Fermente, welche Casein und Fibrin verdauen, scheinbar schon beträchtlich mehr geschädigt wurden. Das Leucinamid spaltende Ferment (vgl. I. c.) wurde jedenfalls vollständig zerstört. — Aus dem aus bromwasserstoffsäurem Leucinamid und mit HCl behandelter Pankreatinlsg. bestehenden Reaktionsgemisch erhielten Vf. mit β -Naphthalinsulfochloridlsg. das β -Naphthalinsulfo-d-l-leucinamid, $C_{16}H_{20}N_2O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, weiße Nadeln, aus h. A., Spieße, aus W., F. $173-175^\circ$ (unkorr.), ll. in absol. A., Aceton, Chlf., wl. in Bzl., swl. in W., unl. in Ä. — Auf Grund ihrer Verss. erscheint es den Vf. hinreichend wahrscheinlich, daß *Leucinamidspaltung* und *Tyrosinpeptidspaltung* durch verschiedene Fermente hervorgerufen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 464—67. 19/2. 1912. [22/12. 1911].) BUSCH.

L. S. Fridericia, *Untersuchungen über die Harnsäureproduktion und die Nucleoproteinbildung beim Hühnerembryo.* Etwa 200 Hühnereier, unbebrütete (darunter auch unbefruchtete) wie bebrütete, wurden auf ihren Gehalt an Harnsäure, Harnstoff u. Purin-N analysiert. Bei den bebrüteten Eiern wurden zunächst die Allantoisfl. mit der Amnionfl., den Exkrementen u. den Embryonalhäutchen, u. sodann gesondert der übrige Eiinhalt, bestehend aus Embryo, Dottersack mit Inhalt und Eiweiß, untersucht. Ferner wurde von einer Reihe von Hühnerembryonen der Gesamt-N-Gehalt ermittelt. In bebrüteten Eiern ließ sich Harnsäure vom 10. Bebrütungstage an bis zum Schluß der Bebrütung nachweisen; sie war ausschließlich in den Fötalfl. und in den Exkrementen des Embryos enthalten. Während der ganzen Bebrütungsperiode wurden ca. 0,065 g Harnsäure pro Ei entwickelt. Vom 14. bis zum 17. Bebrütungstage nahm die tägliche Harnsäureproduktion proportional

dem Gewicht des Embryos zu; nach dem 17. Tage nahm sie trotz des beständigen weiteren Wachstums des Embryos erheblich ab. Harnstoff war in bebrüteten Eiern nur in minimalen Mengen nachzuweisen. — Purinbasen waren in unbefruchteten Eiern nicht aufzufinden. Vom 11. bis zum 17. Bebrütungstage nahm der Gehalt der Eier an Purinbasen proportional dem Gewicht des Embryos zu. Vom 17. Tage an war eine Neubildung von Purinbasen trotz ständigen weiteren Wachstums des Embryos u. trotz ständiger Zunahme seines N-Gehalts nicht mehr festzustellen. — Der N-Gehalt des Hühnerembryos betrug vom 6. bis 9. Bebrütungstage konstant ca. 0,65% seines Gesamtgewichts; vom 10. Tage ab stieg der N-Gehalt ständig und erreichte am 20. Tage 2% des Gesamtgewichts. — Die Entw. des Hühnerembryos läßt sich auf Grund der chemischen Unters. in 4 Perioden einteilen, deren jede durch besondere Eigentümlichkeiten im Stoffwechsel ausgezeichnet ist. (Skand. Arch. f. Physiol. 26. 1—128. 27/2. Kopenhagen. Univ.-Inst. f. allgem. Pathologie.)
HENLE.

Einar Hammarsten, *Untersuchungen über die Kohlensäureabgabe bei statischer und negativer Muskelarbeit*. Einschlägige Verss. unter Verwendung der TIGERSTEDT-SONDENSCHEN Respirationskammer u. einer verbesserten, mit neuer Sperrvorrichtung versehenen Arbeitsmaschine haben ergeben, daß die negative Arbeit mit keiner anderen CO₂-Abgabe verbunden ist als der, welche der Beibehaltung des Kontraktionszustandes entspricht. (Skand. Arch. f. Physiol. 26. 212—20. 27/2. Stockholm. Karolinisches Inst.)
HENLE.

A. Nürenberg, *Über die Beziehung der Drüsen mit innerer Sekretion zur Absonderung der Verdauungssäfte*. (Vorläufige Mitteilung.) An Hunden mit Pankreas- und Darmfistel wurde die *Sekretion des Pankreas und der Darmschleimhaut bei Administration von Jodthyreoglobulin* aus Ochsenhilddrüsen verfolgt, um in dieser Weise den *Einfluß innersekretorischer Organe auf den Verdauungstraktus* zu studieren. Es wurde eine anregende Wrkg. konstatiert. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 1170—72. 2/3. [13/2.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des Kais. Inst. für experimentelle Medizin.)
GUGGENHEIM.

B. C. P. Jansen, *Über den Fettstoffwechsel bei nicht in die Eingeweide secernierendem Pankreas*. Bei Ausschaltung jeder intestinalen Sekretion des Pankreas (durch partielle Exstirpation und partielle Transplantation unter die Abdominalhaut) war an einem Hunde dennoch eine gewisse Assimilationsfähigkeit für Fett nachzuweisen, die bis zu 80% des verfütterten Schweinefettes betrug und auf der inneren Sekretion des Pankreas beruhte. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 15—23. 1/1. Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Alberto-Mario Parenti, *Über die Herzwirkung des Quietols*. Das von ASTOLFONI (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 91; C. 1911. I. 1602) als Sedativum und Antispasmodicum empfohlene *Quietol* wurde vom Vf. am Froschherzen (in situ und isoliert) geprüft. Es erwies sich als relativ ungiftig, verursacht jedoch eine konstante und regelmäßige Vermehrung der Atmung, eine leichte und vorübergehende Hämoglobinurie, Verminderung der Herzschlagzahl und Verminderung des Blutdruckes. (Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 24—36. 1/1. 1912. [Juli 1911.] Florenz. Med.-chem. Lab. der K. Hochschule.)
GUGGENHEIM.

Charles Fleig, *Über die Schädlichkeit konzentrierter und verdünnter Salvarsanlösungen*. Verss. an Kaninchen und Hunden haben ergeben, daß die intravenöse Injektion einer sauer reagierenden Lsg. von Dioxidaminoarsenobenzoldichlorhydrat in der gebrauchlichen Dosis nur dann toxisch wirkt, wenn man eine konz. Lsg. verwendet, u. daß die schädliche Wrkg. einer solchen konz. Lsg. den OH-Gruppen

zuzuschreiben ist. Für therapeutische Zwecke empfiehlt sich die intravenöse Injektion einer Lsg. von 0,5—0,6 g Salvarsan in 400—500 ccm eines 7‰ig. künstlichen Serums. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 813—22. 8/2. [27/1.*] Montpellier. Physiol. Lab. d. med. Fakultät.) HENLE.

J. Böeseken und H. Waterman, *Über die Wirkung einiger Kohlenstoffderivate auf die Entwicklung von Penicillium glaucum, und über ihre hemmende Wirkung in Beziehung zu ihrer Löslichkeit in Wasser und in Öl.* (Vgl. S. 1480.) Eine große Anzahl organischer, den verschiedensten Gruppen angehöriger Verbb. wurde daraufhin untersucht, ob sie als C-Quelle für Penicillium glaucum dienen können. Die meisten der untersuchten C-Derivate beförderten in geeigneter Konzentration das Wachstum des Pilzes; nur Pyren, CO₂, Harnstoff, Formaldehyd, α - u. β -Naphthol gaben keine Entw. Eingehende Verss. lehren, daß Verbb., welche in W. unl. sind, weder toxisch wirken, noch als Nährstoffe dienen können; daß Verbb., die in W. swl., in Öl ll. sind, nicht toxisch wirken, dagegen als Nährstoffe verwendbar sind; daß Verbb., die in Wasser merklich l., in Öl aber noch leichter l. sind, in niedrigen Konzentrationen als Nährstoffe verwendbar sind, in höheren Konzentrationen aber wachstumshemmend wirken; und daß Verbb., die in W. ll., in Öl swl. sind, nicht toxisch, sondern nur nährend wirken können. — Ein Antisepticum muß einen großen Verteilungsfaktor Öl : Wasser und hinlängliche Löslichkeit in W. besitzen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 965—73. 8/2. [27/1.*] Delft. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HENLE.

J. Paechter, *Zur Kenntnis der physiologischen Wirkungen des Zichorien-aufgusses.* Vf. hat die Unterss. von BORUTTAU (Medizin. Klinik 3. Nr. 22) durch weitere Verss. ergänzt. Hierbei ergab sich, daß die Zichorie eine deutliche, wenn auch nicht sehr stark anregende Wrkg. auf den Verdauungsapp., sowie den Blutkreislauf entfaltet, und daß diese Wrkg. die allgemeine Verbreitung der Zichorie verständlich macht. Von einer Gesundheitsschädigung kann bei den normal zum Genusse kommenden Mengen davon nicht gesprochen werden. Die von BORUTTAU (l. c.) behauptete störende Wrkg. der Zichorie auf den chemischen Vorgang der Verdauung konnte Vf. widerlegen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 23. 241—50. 15/3. [1/2.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Landw. Hochschule [Vorsteher: ZUNTZ].) RÜHLE.

M. Hindhede, *Untersuchungen über den Einfluß einiger Nahrungsmittel auf die Löslichkeit der Harnsäure.* Fünf Versuchspersonen wurden einige Tage lang zunächst in gewöhnlicher Weise ernährt und nahmen sodann successive große Mengen Kartoffeln, Schwarzbrot, Erdbeeren, Milch und Fleisch zu sich; der den verschiedenen Perioden entstammende Harn wurde auf seinen Gehalt an Harnsäure und auf seine Fähigkeit, Harnsäure aufzulösen, untersucht. Es zeigte sich, daß Kartoffelharn eine ausgesprochene Fähigkeit zur Auflösung von Harnsäure besitzt, wogegen Brotkost im Gegenteil einen Harn lieferte, der starke Neigung zur Ausscheidung von Harnsäure aufwies. Purinfreie Kost ist nach den Verss. kein Schutz gegen Nierengries und ähnliche Krankheiten, da sie starke Harnsäureausscheidung zur Folge haben kann. (Skand. Arch. f. Physiol. 26. 384—406. 2/4. Kopenhagen. Lab. f. Ernährungsunterss.) HENLE.

H. Winternitz, *Über morphinfreies Pantopon und die Wirkung der Nebenalkaloide des Opiums beim Menschen.* Morphinfreies Pantopon, das Vf. zur Unterscheidung vom Pantopon als *Opon* bezeichnet, ist ein braunes, lockeres, in W. ll. Pulver von intensiv bitterem Geschmack, das die gesamten Nebenalkaloide des

Opiums in Form ihrer salzsauren Verbb. ohne Ballaststoffe enthält. Man kann annehmen, daß den größten Teil der Oponalkaloide (ca. 50%) das Narkotin ausmacht, und daß ferner eine relativ bedeutende Menge von Kodein darin enthalten ist. Morphin ist im Opon nur in Spuren nachweisbar. Nach Verss. am Kaninchen erwies sich Opon doppelt so toxisch wie Pantopon. Bei Selbstverss. ergab sich, daß eine entsprechende hypnotische Wrkg. erst mit 0,5 g Opon eintritt; Gaben von 0,3—0,5 g hatten eine beruhigende und einschläfernde Wrkg. Den hypnotischen Effekt des Opons in Einzeldosen von 0,5—1 g kann man als befriedigend bezeichnen. Dagegen stellen der schlechte Geschmack und das große Vol. der wirk-samen Dosen den praktischen Wert des Präparates in Frage. Wichtig ist die Feststellung, daß die vereinigten Nebenalkaloide, die man unter der Bezeichnung „*krampferregende Alkaloide*“ zusammenfaßt, in großen Dosen hypnotische Eigen-schaften enthalten und, soweit die bisherigen Verss. am Menschen ergeben haben, frei von unangenehmen Nebenwrkgg. sind. (Münch. med. Wehschr. 59. 853—54. 16/4. Halle a/S. Inn. Abt. d. St. Elisabeth-Krankenh.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Croner und K. Saisawa, *Über die Desinfektionswirkung des Izals*. Das Izal ist ein Nebenprod. bei der Leuchtgasdest., das nach einem besonderen Verf. gewonnen wird. Das sich hierbei zunächst bildende Prod., ein in W. unl. Öl, wird durch Zusatz von Natronlauge emulgiert und anscheinend noch mit einem Schutzkolloid versetzt, um bei der Bereitung verd. Lsgg. eine Trennung der einzelnen Bestandteile zu verhindern. Das Izal kommt als „Izal technisch“ u. „Medico-Izal“ in den Handel; es ist frei von Phenol. Ein wesentlicher Unterschied in der Wrkg. der beiden Präparate beobachteten Vf. nicht. In eiweißfreien-, bezw. -armen, wss. Lsgg. ist die Wrkg. des Izals eine sehr starke; es tötet Bakterien in derselben Zeit, wie eine 6—10-fach stärkere Lsg. von Phenol und wirkt auch stärker als o-Kresol und Lysol. In eiweißhaltigen Lsgg. sinkt die Wrkg. des Izals beträchtlich, übersteigt aber in den von Vf. angewandten Konzentrationen noch immer die Wrkg. des Phenols. Angetrockneten Staphylokokken u. Bact. coli gegen-über war eine Überlegenheit des Izals im Vergleich zum Phenol, o-Kresol u. Lysol nicht zu beobachten, dagegen erwies es sich von guter baktericider Kraft gegen-über Milzbrandsporen, die an Seidenfäden angetrocknet waren. Hinsichtlich der Unschädlichmachung tuberkulösen Sputams ist es dem Phenol beträchtlich über-legen, nicht zu empfehlen ist es zur Sterilisierung von Stuhl. Wegen seiner ge-ringen Giftigkeit scheint das Izal für viele medizinische Zwecke, bei denen Phenol-präparate am Platze sind, Anwendung finden zu dürfen. Unangenehme Eigen-schaften des Izals sind sein unangenehmer Geruch, die Undurchsichtigkeit selbst stark verd. Lsgg. und seine Neigung, sich zu entmischen. Zur Desinfektion von Gebrauchsgegenständen, bei denen sich die Bakterien in angetrocknetem Zustande befinden, dürften etwa 2—2½%ig. Lsgg. am Platze sein, für die Desinfektion von tuberkulösem Sputum soll man bei 12-stdg. Einw. mit denselben Konzentrationen auskommen. (Desinfektion 4. 565—77. Dez. [3/8.] 1911. Berlin. Chem. Abt. K. Inst. f. Infekt.-Krankh.)

PROSKAUER.

von Gonzenbach, *Desinfektionsversuche mit Formaldehyd in warmer, feuchter, bewegter Luft*. Für die Desinfektionspraxis läßt sich in vielen Fällen an Stelle des strömenden und des gespannten Wasserdampfes oder eines Vakuumapp. ein ein-facher, vom Vf. konstruierter App. anwenden, der auf dem Prinzip der Einw. von

Formaldehyd bei hoher Temp. und Feuchtigkeit in bewegter Luft beruht. (Desinfektion 5. 1—27. Januar. Zürich. Hygieneinst. d. Univ.)
PROSKAUER.

P. Kaufmann, *Einige Bemerkungen zu W. v. Gonzenbachs Bericht über seine „Desinfektionsversuche mit Formaldehyd in warmer, feuchter, bewegter Luft“*. Vf. weist darauf hin, daß der von GONZENBACH beschriebene App. (vgl. vorst. Ref.) nichts Neues darstellt, sondern daß ein ganz ähnlicher App. bereits seit einigen Jahren von der Deutschen Desinfektions-Zentrale Berlin hergestellt wird; der App. ist in der von der Zentrale vor mehreren Jahren herausgegebenen Schrift: „Die Desinfektion und ihre Hilfsmittel“, wo er in erster Linie zur Desinfektion von Büchern empfohlen wird, beschrieben. (Desinfektion 5. 70—71. März. [30/1.] Berlin-Grünwald.)
PROSKAUER.

Carl Arnold, *Die Beschaffenheit der für Hebammen bestimmten Kresolseifen unter dem Einfluß der Ministerialverordnung vom 19. Oktober 1907 und des Deutschen Arzneibuches, Ausgabe V*. Vf. hat nach dem Erscheinen der Neuauflage des Arzneibuches eine Anzahl Proben von dem Handel entnommenen Kresolseifen, welche ausdrücklich für den Gebrauch für Hebammen eingekauft wurden, einer vergleichenden Unters. unterzogen. Von den 12 untersuchten Proben entsprachen nur 2 einigermaßen den Vorschriften; die anderen zeigten sowohl unter sich, als auch von den vorgeschriebenen Werten starke Abweichungen. Der Kresolgehalt schwankte zwischen 54 und 34%, der Wassergehalt lag zwischen 14,5 und 37%, und der Seifengehalt zwischen 22 und 40%. Es ist in der Praxis sehr schwierig, für die Gleichmäßigkeit u. vorschriftsmäßige Beschaffenheit eines verhältnismäßig so einfach herzustellenden Präparates, wie die Kresolseife es ist, die Gewähr zu übernehmen. Die Beschaffenheit der verwendeten Kresole, resp. deren Kpp. entsprachen, mit einer Ausnahme, nicht den Vorschriften, während die Preise, die für derartige Präparate bezahlt werden, vielfach höher sind als die für Lysol. (Desinfektion 5. 37—42. Febr. 1912. [2/11. 1911.] Hannover. Chem. Inst. der kgl. Tierärztl. Hochschule.)
PROSKAUER.

D. Ottolenghi, *Über die oberflächliche Sterilisation der Fleischproben. Ein Beitrag zur bakteriologischen Fleischschau*. Um ein Eindringen der Keime, worunter sich diejenigen der Fleischvergiftungen befinden können, in das Innere der Fleischstücke zu verhüten, ist die Sterilisation der Fleischoberfläche sofort nach der Schlachtung erforderlich. Vf. gibt ein Verf. an, derartiges Fleisch zu kontrollieren. Die Sterilisation der keimreichen Fleischoberfläche für letzteren Zweck geschieht durch Schwefelsäure. Dann erst schneidet man unter Beachtung bakterieller Vorsichtsmaßregel aus dem Innern des Fleisches Stückchen heraus, die man zum Teil in Fleischbrühe bringt, zum anderen Teil zur Züchtung der Anaeroben verwendet, und drittens legt man noch Agarplatten an, die man mit den Probe-stückchen bestreicht. (Desinfektion 5. 43—49. Febr. 1912. [25/11. 1911.] Siena. Hyg. Inst. der Univ.)
PROSKAUER.

C. Mai, *Der Einfluß des Gefrierens auf die Zusammensetzung der Milch*. Die angestellten Verss. ergaben, daß sich die Milch beim Gefrieren weitgehend entmischt. Nach völligem Auftauen nimmt die Milch dagegen ihre ursprüngliche Zus. wieder an. Gefrorene Milch scheint nach dem Auftauen leichter zu verderben als andere Milch. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 250—54. 15/3. [12/2.] München. Amtl. Milchunters.-Stelle der Stadt [Chem. Abt., als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel].)
RÜHLE.

Hugo Kühl, *Yoghurt*. Zusammenfassende Besprechung seiner Eigenschaften,

Wrkg. und Herst. (Vgl. auch FUHRMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 598; C. 1907. II. 171.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 101—4. 30/3. [21/3.] Kiel.) RÜHLE.

Rudolf Hefelmann, *Über die Biernathsche Margarinetabelle* (vgl. S. 934). Vf. weist darauf hin, daß die angegebenen Werte für Eiweiß in den Margarinen, vor allem jedoch in den Pflanzenfetten sehr wenig glaubwürdig sind, u. fordert BIERNATH auf, diese aus der Differenz gefundenen Zahlen durch direkte Stickstoffbest. nachzukontrollieren. (Pharm. Zentralhalle 53. 226—27. 29/2. Dresden.) GRIMME.

Biernath, *Untersuchung von Margarine aus Militärmarkederterciem im Jahre 1911*. Bezugnehmend auf die Veröffentlichung HEFELMANN'S (vgl. vorstehendes Ref.) teilt Vf. mit, daß der Ausdruck „das Eiweiß(Casein)“ zu ersetzen ist durch: das in Ä. und W. unl. nach dem Trocknen gewogen. (Pharm. Zentralhalle 53. 257. 7/3.) Münster i. W.) GRIMME.

Fritz Koehler, *Nochmals über die Biernathsche Margarinetabelle*. (Vgl. S. 934 und die vorst. Referate.) Nach Vf. ist es sehr auffällig, daß BIERNATH nur in 18 von 109 Margarineproben Benzoesäure als Konservierungsmittel gefunden hat, während doch bei mindestens 90% aller deutschen Margarinefabriken seit einigen Jahren freie Benzoesäure oder ihr Natriumsalz dauernd als Konservierungsmittel benutzt wird. Vf. weist noch auf zahlreiche offensichtliche Unstimmigkeiten hin, z. B. der teilweise so niedrige Wassergehalt, die geringen Werte für Milchzucker etc. Auch sind die Konstanten der Fette oft überhaupt nicht miteinander in Einklang zu bringen. (Pharm. Zentralhalle 53. 337. 28/3. Köln a. Rh.) GRIMME.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über die Konsistenz der Käsemasse*. Vff. kritisieren die Ausführungen VAN DAMS (S. 436) und zeigen, daß derselbe ebenfalls zu der Schlußfolgerung kommt, daß in Hartkäsen ohne Salz kein gallertiger Zustand der Käsemasse geschaffen wird. Was den Fehler „kurz“ anlangt, so glauben Vff., daß es richtiger sei, zu sagen, daß bei einem hohen Säuregrad ein Stoff entsteht, der unl. ist in 0,5%ig. NaCl. Ob man diese Substanz als Caseindilactat oder Calciumlactocaseinat betrachtet, hat wenig Bedeutung; der Effekt ist derselbe. Daß VAN DAM nur eine konstante Milchsäurebindung von 4,25% für Casein fand, kann damit zusammen hängen, daß er mit einem großen Übermaß von S. arbeitete und folglich nur die stärkste Bindung hervorrief. Es muß erst eine bestimmte Menge von S. gebunden sein zur Erhaltung der maximalen Löslichkeit (Monolactat), während durch Zusatz weiterer Mengen von SS., d. h. größere Bindung immer mehr Dilactat entsteht, wodurch die Löslichkeit abnimmt, und schließlich ein Minimum erreicht wird.

Vff. gehen weiter auf die von ihrer Ansicht abweichende Auffassung VAN DAMS über die Natur des harten Randes von Käse ein, der durch das Salzen entsteht, u. für das Neutralisationsvermögen der durch Lab aus Milch gefällten Bestandteile. In letzterer Hinsicht haben Vff. nicht gemeint, den gesamten Kalkgehalt in Gew.-% der Milch, ebenso wenig wie den CaO-Gehalt, umgerechnet auf 100 cem $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, als eine absol. Andeutung für das Neutralisationsvermögen gelten zu lassen, weil dabei auch die l. CaO-Salze mit einbezogen sind u. die Form der CaO-Verbb. außer Berücksichtigung gelassen wurde. Der N-Gehalt der Käse, welche von Vff. an demselben Tage hergestellt wurden, war nahezu gleich, während der CaO-Gehalt meist stark auseinander ging, und gerade in diesen Fällen zeigte sich überzeugend der große Einfluß der unl. CaO-Salze bei der Neutralisation. — Vff. knüpfen an die Abhandlung VAN DAMS noch die Priorität betreffende Bemerkungen, die

derselbe nicht mit Recht beanspruchen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 609—17. 12/4. Hoorn [Holland].) PROSKAUER.

Carl Naumann, *Die zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln verwendeten chemischen Verbindungen*. Diese Literaturzusammenstellung enthält Angaben über die Konservierung von Hackfleisch, Fleischwaren, Fischen u. Krabben, Eiern, Milch, Butter und Margarine, Obst, Fruchtsäften, Gemüsen, Bäckereierzeugnissen u. Wein. Sie berücksichtigt kurz den Nachweis und die quantitative Best. der Konservierungsmittel (vgl. auch H. SERGER, Chem.-Ztg. 35. 1127. 1150. 1166. 1194. 1202; C. 1911. II. 1741). Vf. bespricht am Schluß die Anwendungsweise und event. die hygienische Bewertung von Formaldehyd, SO_2 , Flußsäure, Ameisensäure, H_2O_2 , A., Borsäure, Salicylsäure, Benzoesäure und der Kupferzusätze. (Desinfektion 4. 577—90. Dezember. [23/11.] 1911.) PROSKAUER.

Heinrich Fincke, *Beiträge zur Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungsmitteln*. III. Der Ameisensäuregehalt des Honigs. (II. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 88; C. 1911. II. 905.) FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 598; C. 1908. II. 189) hat zuerst auf die mangelhaften Grundlagen für die Annahme, daß die S. des Honigs zum großen Teile aus Ameisensäure bestehe, hingewiesen. Neuerdings haben HEIDUSCHKA u. KAUFMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 375; C. 1911. I. 1446) geringe Mengen freier Ameisensäure in verschiedenen Honigen nachgewiesen. Bei diesen Verss. wie auch bei den FARNSTEINERSchen hat tatsächlich Ameisensäure vorgelegen; dagegen muß es in beiden Fällen dahingestellt bleiben, ob lediglich durch Zuckerzers. beim Abdestillieren entstandene oder daneben auch im Honig natürlich vorkommende Ameisensäure bestimmt wurde. Dies zu entscheiden, war Hauptzweck vorliegender Arbeit. Vf. ging bei seinen Verss. von der Überlegung aus, daß, wenn in einer Fl. Ameisensäure nicht fertig gebildet vorhanden ist, sondern erst bei der Wasserdampfdest. durch Zuckerzers. entsteht, in gleich großen, nacheinander aufgefangenen Fraktionen des Destillats die Ameisensäuremenge entweder gleich sein oder zunehmen muß. Voraussetzung ist hierbei, daß die Zuckermenge im Vergleich zum Zersetzungsprod. sehr groß ist. Dagegen muß bei der Wasserdampfdest. einer Fl., die Ameisensäure enthält, in der aber keine Neubildung stattfindet, in den aufeinander folgenden Fraktionen die Ameisensäure abnehmen. Vf. konnte durch geeignete Verss., auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, die Richtigkeit dieser Erwägungen bestätigen, und es gelang, zu zeigen, daß sich bei der gewählten Versuchsanstellung ein Gehalt von 3 mg Ameisensäure in 100 g Honig stark geltend macht.

Die bei der auf Grund der gewonnenen Erfahrungen angestellten Unters. verschiedener Proben Honig gefundene reduzierende, flüchtige S. ließ sich mit Sicherheit nicht als Ameisensäure erkennen; die erhaltenen Mengen davon waren zu gering, als daß die Anwendung anderer Bestimmungsverf. hätte Erfolg haben können. Ein qualitativer Nachweis, daß in den untersuchten Honigen ursprünglich Ameisensäure vorhanden war, konnte auch nicht geführt werden, da das Destillat stets Ameisensäure infolge Zuckerzers. enthielt. Dennoch lag höchstwahrscheinlich Ameisensäure vor; neben dem Verhalten gegen HgCl_2 , sprach dafür auch die Tatsache, daß die Flüchtigkeit der gefundenen reduzierenden S. annähernd diejenige der Ameisensäure war. Aus den Unterss. des Vfs. geht somit hervor, daß *Ameisensäure* kein regelmäßiger Bestandteil des Honigs ist. Manche Honige enthielten keine Ameisensäure; der größere Teil der untersuchten Honige enthielt flüchtige reduzierende S., vermutlich Ameisensäure, in einer an der Grenze der Nachweisbarkeit liegenden, im allgemeinen 0,003% nicht übersteigenden Menge.

Einzelne Honige, besonders Heidehonige, enthielten bis zu 0,02%, berechnet als Ameisensäure. Die gefundene S. war zum Teil frei, zum Teil als Salz gebunden; Ameisensäureester waren nicht nachzuweisen. — Damit fallen alle Schlüsse, die bisher aus dem angeblichen Gehalte des Honigs an Ameisensäure gezogen wurden, in sich zusammen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 23. 255—67. 15/3. [14/2.] Köln. Nahrungsmittel-Unters.-Anst. der Stadt [Direktor: GROSSE-BOHLE].) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Gustav Moßler, *Künstliche Alkaloide und ihre Anwendung als Heilmittel*. Zusammenfassender Vortrag im Verein Österreichischer Chemiker am 24. Febr. 1912. (Pharm. Post 45. 209—11. 9/3. 229—31. 16/3.) BUSCH.

A. Tschirch und L. Monikowski, *Beiträge zur Kenntnis des Peristaltins*. Das Peristaltin, ein von der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, in den Handel gebrachtes Abführmittel (C. 1911. I. 418), ist ein gelbliches, amorphes, etwas hygroskopisches Pulver, ll. in W., Eg., A., teilweise in Aceton, unl. in Ä., Chlf., Bzl., schmeckt etwas bitter. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte, gibt mit Bleizucker u. Bleiessig keinen Nd., ist N-frei. Die wss. Lsg. zeigt die BORNTRÄGERsche Rk. nicht; wird dieselbe mit H_2SO_4 angesäuert und mit Bzl. geschüttelt, so färbt sich letzteres gelb und das damit geschüttelte Ammoniak gelblichrosa. Wird Peristaltin in Ggw. von Bzl. mit 5%ig. H_2SO_4 gekocht, so erhält man eine gelbe Benzollsg., die, mit NH_3 geschüttelt, letzteres kirschrot färbt. In der wss. Lsg. erzeugt Hefe eine lebhaftige Gärung. — Die nähere Unters. des Peristaltins ergab folgendes.

Freie Anthrachinonderivate konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen waren solche in Form von Glucosiden vorhanden. Das Glucosidgemisch lieferte bei der Hydrolyse einerseits *Rhamnose*, andererseits *Cascarol*, *Chrysophanol* und *Emodinmonomethyläther*, die beiden letztgenannten Körper nur in äußerst geringen Mengen. Als sekundäre Prodd. der Hydrolyse entstanden Nigrine. Die colorimetrische Best. der bei der Hydrolyse entstehenden faßbaren Anthrachinonderivate ergab einen Gehalt von 1,16%, auf Emodin bezogen. Weiter wurde eine geringe Menge eines gelben Farbstoffes, eine aus der Pflanze stammende, freie, gärungsfähige Hexose (in einer Menge von mindestens 20% des Peristaltins), 2% Pentosen, ca. 0,5% Asche und 4,2% W. gefunden. — Die bei der Nitrierung entstehenden Nitroprodd. von Chrysaminsäurecharakter, die 7% betragen, lassen auf etwa 14% Anthrachinonderivate schließen.

Cascarol, $C_{15}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln, anfangs aus Pyridin, dann aus A., F. 218°, unl. in k., l. in 70° h., 5%ig. Sodalsg., ohne beim Erkalten wieder auszufallen, l. in Aceton, A., Eg., Pyridin, weniger leicht in Chlf., Bzl., Ä., unl. in W. Wird die rotgefärbte, sodaalkal. Lsg. mit S. gefällt, so erhält man ein farbloses Filtrat, im Gegensatz zum Frangulaemodin, bei welchem das saure Filtrat gelb gefärbt ist. Acetat, Krystalle aus A., F. 204—205°. — Die Lsg. des Cascarols in konz. H_2SO_4 zeigt in dünner Schicht eine kirschrote Farbe mit einem Stich ins Gelbe u. zwei matte, schlecht begrenzte Bänder, das eine zwischen $\lambda = 530$ u. 555, das andere zwischen $\lambda = 490$ und 510. Schon bei geringer Erhöhung der Schichtendicke verschmelzen die beiden Bänder zu einem breiten Bande zwischen $\lambda = 490$ u. 550. Die rein kirschrot gefärbte ammoniakalische Lsg. des Cascarols zeigt ein deutliches, nicht scharf begrenztes Band zwischen $\lambda = 490$ u. 570. (Arch. der Pharm. 250. 92—103. 20/3. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Fühner, *Das Pituitrin und seine wirksamen Bestandteile*. Aus dem infundibularen Anteil der Hypophyse lassen sich Extrakte herstellen von bestimmter pharmakologischer Wrkg. Eines dieser Präparate ist das Pituitrin der Firma PARKE, DAVIS & Co., London. Injiziert man Kaninchen Pituitrin in die Ohrvene, so beobachtet man bald nach der Injektion Atmungsstillstand; dieser ist bei $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm kein tödlicher, sondern geht nach einiger Zeit vorüber, u. das Tier erscheint wieder völlig n. Die Wrkg. der Hypophysenextrakte erinnert an die Erscheinungen des anaphylaktischen Shocks. Vf. prüfte, vergleichend mit Pituitrin, chemische Stoffe, von denen bekannt ist, daß sie solche Wrkg. besitzen, darunter in erster Linie *Methylguanidin* u. β -*Imidazolyläthylamin* (Histamin). Im Histamin hat man zwar wahrscheinlich nicht den wirksamen Bestandteil des Pituitrins und anderer Hypophysenextrakte vor sich, jedoch steht die Substanz diesem pharmakologisch sehr nahe. Solange der wirksame Bestandteil des Infundibularteils der Hypophyse nicht chemisch rein dargestellt ist, empfiehlt sich versuchsweise klinische Verwendung des Histamins an Stelle des Pituitrins namentlich deshalb, weil hier eine leicht zugängliche, chemisch reine, exakt dosierbare Substanz vorliegt gegenüber den in ihrer Wrkg. naturgemäß schwankenden Hypophysenextrakten, für die eine einfache Wertbest. bisher nicht bekannt ist. (Münch. med. Wechr. 59. 852 bis 853. 16/4. Freiburg i/Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Über die Korundlagerstätten auf Madagaskar*. Von den Korunden auf Madagaskar, nämlich 1. den kleinen, klaren, als Edelstein geschätzten Krystallen, und 2. den undurchsichtigen, bis 1 dm großen, grauen oder violetten Krystallen kannte man bis jetzt das Muttergestein nicht. Vf. beschreibt dasselbe für die 2. Art als aus Biotit, Muscovit u. Quarz bestehenden, an der Grenze gegen Granit auch Sillimanit führenden Glimmerschiefer. Randlich geht dieser Glimmerschiefer in Almandin u. Turmalin führende Schiefer, auch in solche mit reichlichem Sillimanit über und wechsellagert mit derlei Varietäten. An einigen Stellen sind die Glimmerschiefer von feldspatreichen Apophysen durchzogen. Diese metamorphen Glimmerschieferpartien und die Apophysen enthalten den Korund in 1—2 cm, gelegentlich aber auch über 1 dm großen Krystallen. Vf. kommt zu dem Schluß: Die Korundlagerstätten entstanden unter dem Einfluß der Kontaktmetamorphose eines Granites aus sehr tonerdereichen Sedimenten. In diesen hat eine Zufuhr an Alkalien und SiO₂ stattgefunden. Die Apophysen nahmen aus der Umgebung Tonerde auf, in ihnen wandelte sich also ein wesentlich aus Mikroklin und Quarz zusammengesetzter Granit in einen quarzfreien, Sillimanit und Korund führenden Syenit um. Die korundreichen Gesteinspartien sind sehr unregelmäßig in ihrem Auftreten, daher auch die sporadische Verteilung ihres Inhaltes in den alluvialen Lagerstätten. — Die goldführenden Alluvionen von Ifempina enthalten außerdem noch völlig abgerollte, farblose, bisweilen 500 g schwere Korunde, deren Durchsichtigkeit sie zu einem sehr schönen Edelstein macht. Das Muttergestein ist noch nicht aufgefunden worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 797—802. [25/3*.] ETZOLD.

Dublancq-Laborde, *Metamorphe Kalkblöcke in den Aschentuffen der Montagne Pelée*. Es handelt sich um große, bis 20 cbm erreichende Einschlüsse miocäner Kalksteinblöcke, welche bisweilen Phänomene von Kontaktmetamorphose aufweisen, indem die Krystallinität stärker und ein dem Ornithophthalm des Kaiserstuhles ähnelnder Granat gebildet worden ist, auch Wollastonit scheint vorhanden zu sein. Auf der Grenze der Einschlüsse gegen den Andesit erscheint eine dünne Zone

von grünem Pyroxen, und der anstoßende Andesit ist mit kleinen Krystallen von Granat und farblosem Pyroxen erfüllt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 824—26. [25/3*].) ETZOLD.

C. I. Istrati und M. A. Mihailescu, Albanit, Beschreibung und erste bei seiner Untersuchung erhaltene Notizen. Die in Albanien gefundene und von den Vff. „Albanit“ genannte Substanz ist von schwarzer Farbe, glänzend, gleicht einem Harz u. hat einen schwachen angenehmen Geruch. Dichte 1,644; F. unter Blasenbildung zwischen 85—110°. Es enthält weder N, noch S. Die feste oder gepulverte Substanz wird mit W. befeuchtet kleistrig. Sie brennt, nach dem Schmelzen, mit rußender Flamme und hinterläßt Asche, welche Na, Ca, Al, Fe u. CO₂ u. SiO₂ enthält. Die der trockenen Dest. unterworfenen Substanz gibt bei 100° W. ab, wird weich und entwickelt besonders zwischen 195—305° große Gasmengen. Von 100 g Substanz erhält man 12 l Gas. Das Gas brennt mit bläulicher, nicht rußender, wenig leuchtender Flamme. Über 305° destilliert eine gelbe Fl. über, die sich zu oxydieren scheint. Aus 150 g Substanz erhält man 45 cem Fl. Die Substanz verliert bei der Dest. 30% ihres Gewichtes. Die Fl. setzt sich aus folgenden Fraktionen zusammen: zwischen 100—300° destilliert eine leichtflüssige, ungefärbte, aber rötlich bis braun werdende, riechende Fl. von der D. 0,9128 über, die 15% der Gesamtflüssigkeit ausmacht. Zwischen 300—360° ist die Fraktion dunkler gefärbt, weniger flüssig, stärker riechend; D. 1,0575. Das Volumen beträgt 60% der Gesamtmenge. Über 360° ist die übergelassene Substanz fast gelatinös; D. 1,0288. Das Volumen beträgt 25% der Gesamtmenge. Die zurückbleibende Substanz sieht wie schwarzer Koks aus, brennt auf Platinblech mit rußender Flamme ohne Geruchsentw. unter Aschenbildung. Die Extraktion des Albanits mit Chlf. zeigt, daß sich 4% lösen, der Rückstand ist hygroskopisch, geruchlos und dunkelbraun gefärbt. Mit Pentan extrahiert, blieben 34,42% ungel., eine bräunliche Substanz, die bei 185—210° schm. Der mit Pentan extrahierte Teil wurde von neuem in Ä. gel. und mit A. gefällt. Man erhielt dabei eine gelatinöse, dunkelbraun gefärbte M. Der durch Fällung isolierte Teil ist fest, gelb gefärbt und wird bei 150—160° weich, schwärzt sich dabei und wird bei 200° fl. Diese Substanz enthält weder N, noch S, die Analyse ergab 83,87% C und 9,08% H. Beim Lösen in Ä. und Behandeln mit äth. Pikrinsäurelsg., erhält man durch Abdampfen der Lsg. eine dunkelbraun gefärbte Substanz, welche bei 92—97° schm. Diese Verb. ist unl. in W. und enthält 4,78% N. Mit rauchender HNO₃ löst sich die gelbe Substanz rasch in der Wärme und wird durch W. gefällt in Form eines gelben Pulvers mit hohem N-Gehalt. Es schm. oberhalb 280°. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 626—29. 30/3. 1912. [Nov.-Dez. 1911].) JUNG.

Sven Palitzsch, Über die Messung und die Größe der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 85—88. 30/3. 1912. [Juni 1911.] — C. 1912. I. 373.) BUSCH.

R. Nasini und C. Porlezza, Untersuchungen über die Radioaktivität der Quellwässer des Monte Amiata und Versuche über die atmosphärische Zerstreung in dieser Gegend. Übersicht über die Unterss. der Radioaktivität von Quellwässern. Die des Monte Amiata sind besonders interessant wegen ihrer Reinheit, ihres Ursprunges direkt aus dem Fels und der Bedeutung der betreffenden Gegend als klimatische Station. Die Messungen wurden mit einem nur wenig abgeänderten App. von HENRICH ausgeführt u. bezogen sich auf die Radioaktivität der Wässer, des Gesteins u. der Atmosphäre. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, welche zeigen, daß der außerordentlich starken Aktivität der Quellwässer nur eine

sehr geringe der Gesteine entspricht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 316—24. 3/3.)

BYK.

Analytische Chemie.

W. Hassenstein, *Kontrolle von Generatorgasanalysen*. Verf. zur rechnerischen Kontrolle der durch Analyse erhaltenen Werte auf ihre Richtigkeit. (Chem.-Ztg. 36. 357—58. 2/4. Arnswalde.)

RÜHLE.

A. T. French, *Schnelle Kombinationsmethoden in der Hüttenanalyse*. Vf. hat, um in Erzen SiO_2 , Fe, Al_2O_3 , CaO, Zn, Pb, S, Cu und in Schlacken Fe, Al_2O_3 , CaO, Zn, Cu schnell und hinreichend genau in Gegenwart von As, Sb, Mn, MgO usw. bestimmen zu können, aus im einzelnen bekannten Verf. die folgende Kombinationsmethode zusammengestellt: Das Erz wird mit HNO_3 u. HCl aufgeschlossen u. mit verd. H_2SO_4 bis zum Auftreten von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt. Der Rückstand wird zur Best. von SiO_2 , Fe, CaO und Zn mit HCl, zur Best. von Pb, Cu und Al_2O_3 mit verd. H_2SO_4 erhitzt. Aus dem Filtrat vom SiO_2 , das mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ weiter aufzuschließen ist, wird in Ggw. von NH_4Cl $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch NH_4OH (bei Ggw. von Mn nach Zusatz von Br-Wasser), hierauf Ca als Oxalat und Zn als Sulfid gefällt. Fe wird mit KMnO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ca mit KMnO_4 , Zn mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ titrimetrisch bestimmt. Das ausgeschiedene PbSO_4 wird in Ammoniumacetat gel. und mit Ammoniummolybdat titriert; das aus dem Filtrat als Sulfid gefällte Cu wird mit KMnO_4 titriert; schließlich wird Al_2O_3 mit NH_3 gefällt und mit Phosphat titriert. Zur Best. des S schließt man mit KClO_3 und HNO_3 auf u. bestimmt H_2SO_4 titrimetrisch mit BaCl_2 . Die mit k. W. abgeschreckte Schlacke wird mit HCl und HNO_3 aufgeschlossen und dann ähnlich weiter untersucht. Die Zuverlässigkeit des Verf. wurde durch eingehende Unters. festgestellt. (Chem. News 105. 89—91. 23/2. 103—5. 1/3. 110—12. 8/3. [15/2.*].)

FRANZ.

C. C. Nitchie, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Schwefel in gerösteter Blende*. Das Verf. besteht darin, daß das Erz im Luftstrom erhitzt wird, daß die entstandenen Schwefeloxyside von einer Normalalkalilsg. absorbiert werden und der Überschuß zurücktitriert wird. Etwa 1 g des Erzes wird in einem Schiffchen im Rohr eines Verbrennungsofens, der schon vorher auf etwa 1000° angeheizt war, erhitzt. Man läßt durch den App. einen mäßig schnellen, CO_2 -freien Luftstrom gehen, bis der S vollständig in die Alkalilsg. übergetrieben worden ist. Wenn der Zinkoxydrauch vollständig aus der großen Kugel des Absorptionsapp. verschwunden ist, stellt man den Luftstrom ab. Die Best. erfordert von der Probenahme bis zur Ausrechnung, für die ein besonderer Weg angegeben ist, nur 10 Minuten. Die Resultate sind für eine Kontrollanalyse genau genug. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 30—32. Jan. 1912. [10/11. 1911.] Depue, Ill.)

BLOCH.

C. Sandonni und P. C. Aureggi, *Über das Reduktionsvermögen von Zinnchlorür in geschmolzenem Zustande*. Vf. haben das starke Reduktionsvermögen von Zinnchlorür angewandt zur Analyse von unl. Sulfaten. Der zur Best. benutzte App. besteht in der Hauptsache aus dem Schmelzgefäß von unerschmelzbarem Glase, das seitlich einen Tubus trägt, in dem ein Ableitungsrohr für die sich bei der Rk. entwickelnden Gase und ein Zuleitungsrohr für durchzuleitenden N montiert sind. Der App. wird nach dem Beschießen mit N gefüllt u. während der Rk. ständig N eingeleitet. Sodann wird die Erhitzung vorgenommen. — Reduktion von BaSO_4 . Eine Mischung von BaSO_4 und Zinnchlorür wird allmählich erhitzt. Schon unter-

halb des F. des Zinnchlorürs (250°) destilliert unter energischer Rk. eine opaleszierende Fl. (Zinnchlorid). Nach dem Erkalten wird die braune M. in W. gelöst. Das Filtrat gibt mit H_2S einen braunen Nd., l. in Schwefelammon (Stannosulfid, da Zinnchlorür in Überschuß war). Nd. abfiltrieren, H_2S durch Kochen verjagen. Auf Zusatz von H_2SO_4 fällt $BaSO_4$. Das beim ersten Behandeln mit W. ungelöst gebliebene war Zinnsäure und Stannosulfid. Der Chemismus der Rk. erklärt sich wie folgt: $BaSO_4$ reagiert mit $SnCl_2$, zunächst unter B. von $SnCl_4$, SnO_2 und $BaSO_3$. $4BaSO_3$ zerfällt in $BaS + 3BaSO_4$. Bei einem großen Überschuß von $SnCl_2$ wird alles $BaSO_4$ in BaS übergeführt, welches sich mit neuem $SnCl_2$ umsetzt in SnS u. $BaCl_2$. — Reduktion von Ag_2SO_4 . Die Reduktion verläuft gleichzeitig in zwei Richtungen. Einmal bildet sich metallisches Ag, das andere Mal Ag_2S . — Bei der Reduktion von $CuSO_4$ verläuft die Rk. wegen der Unbeständigkeit von $CuSO_3$ nicht quantitativ. Genau so liegen die Verhältnisse bei $CdSO_4$. — Die Reduktion von $BaSO_4$ läßt sich wie folgt noch sehr vereinfachen. Eine Mischung von 1 $BaSO_4$ u. 5 $SnCl_2$ wird in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen erhitzt. Die Rk. ist beendet, wenn keine Dämpfe von $SnCl_2$ mehr auftreten. Nach dem Erkalten mit w. W. + wenig HCl digerieren. Lsg. mit H_2S fällen, Filtrat bis zum Verschwinden des H_2S kochen u. nach dem Filtrieren mit H_2SO_4 fällen. Die Best. ist in 20 Min. ausführbar. (Gazz. chim. ital. 42. I. 227—33. 2/4. 1912. [15/9. 1911.] Padua. Allgem. chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

P. Melikow und M. Becaia, *Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart von kolloidaler Kieselsäure*. Die Trennung der beiden SS. gelingt, wenn man das kürzlich (S. 605) von MELIKOW angegebene Permolymbdatreagens, d. i. gleiche Vol. von 30%ig. H_2O_2 und 15%ig. salpetersaurer Ammoniummolybdatlsg., verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 775—76. [18/3.*]) DÜSTERBEHN.

Franz Michel, *Die Entfernung des Chlors bei der Eisentitration*. Das Verf. besteht darin, daß HCl -haltige Lsgg. mit verd. H_2SO_4 eingedampft werden, u. der Rückstand mit $KMnO_4$ versetzt und auf dem Wasserbad einige Zeit digeriert wird. Die Anwendung der Methode wird ausführlich an einer Best. des Eisens neben Aluminium erläutert. (Chem.-Ztg. 36. 345. 28/3. Luxemburg.) JUNG.

T. O. Smith und C. James, *Eine neue Methode zur Abtrennung des Thoriums*. Zur Trennung des Thoriums von den seltenen Erden (Cer, Lanthan, Yttrium etc.) eignet sich die *Sebacinsäure*. Während Thoriumsalze in neutraler Lsg. mit Sebacinsäure einen sich rasch absetzenden und gut filtrierbaren Nd. von *sebacinsaurem Thorium* geben, werden Lsgg. der seltenen Erden auch beim Kochen nicht gefällt. Es empfiehlt sich, zur Fällung des Thoriums die in kaltem W. wenig l. Sebacinsäure in kochend heiß gesättigter Lsg. anzuwenden. Man wäscht den Nd. mit heißem W. aus, trocknet, glüht und wägt als ThO_2 . — Der Vf. untersuchte ferner qualitativ die Verwendbarkeit anderer organischer SS. *Phenoxyessigsäure* fällt fast quantitativ; phenoxyessigsäures Thorium ist etwas l. in w. o-Nitrophenoxyessigsäure gibt kein befriedigendes Resultat. Schleimsäure gibt einen schwer filtrierbaren u. nicht quantitativen Nd. Anissäure fällt Th nur teilweise aus neutraler Lsg. Bernsteinsäuremonamid gibt beim Kochen mit einer neutralen Lsg. von Thoriumnitrat eine nur schlecht filtrierbare Fällung. Pyroweinsäure gibt mit einer kalten neutralen Lsg. von Th-Nitrat keine Fällung; beim Kochen findet aber rasche u. anscheinend quantitative Fällung statt. *Oxanilsäure* fällt aus neutraler Lsg. sowohl das Th als auch die seltenen Erden; aus schwach sauren Lsgg. wird nur Th gefällt. Mit Ausnahme der Oxanilsäure geben alle oben erwähnten SS. mit Lsgg. der seltenen Erden in der Kälte oder in der Hitze keinen Nd. (Chem. News 105. 109. 8/3.

1912. [22/12. 1911.]; Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 281—84. Durham. New Hampshire. Coll. and Exp. Station.)

BUGGE.

O. Fallada und Adalbert Kulp, *Die Verwendung der Pelletschen Durchflußröhre bei der Zuckeranalyse*. Der Autor dieser auf S. 1253 referierten Arbeit ist **F. Strohmmer**.
Redaktion.

E. C. Kendall, *Eine neue Methode für die Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten*. Auf Grund zahlreicher Verss., deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, kommt Vf. zu nachstehendem Verf. für die Best. der *reduzierenden Zuckerarten*. Verschiedene Mengen des zu untersuchenden Zuckergemisches werden zum Vergleich auf 100 ccm aufgefüllt u. mit 5 g Salicylsäure versetzt. Ohne umzuschütteln, werden 15 ccm einer 133,3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter enthaltenden CuSO_4 -Lsg., sowie 25 ccm einer 600 g wasserfreies K_2CO_3 im Liter enthaltenden K_2CO_3 -Lsg. versetzt. Nach Zugabe aller Reagenzien wird umgeschwenkt; das Kupfercarbonat löst sich mit grüner Farbe auf. Die Proben werden für 20 Minuten auf ein Wasserbad gegeben u. das abfiltrierte Cu_2O bestimmt. Die Filtration geschieht im Goochtiegel über Asbest, sowie eine Porzellanplatte. Das Oxyd wird in HNO_3 gel. und das Cu nach der S. 529 beschriebenen Methode bestimmt. Alkalisalicylat ersetzt, wie eine Reihe von Analysen zeigt, auf gute Weise das in der FÉHLING-schen Lsg. übliche Alkalitartrat.

Nach folgenden Gleichungen lassen sich die Beziehungen zwischen den Zuckerarten und Kupfer berechnen:

Glucose	$x = -0,17 + 3,0923 y - 0,002026 y^2$,
Invertzucker	$x = -1,30 + 3,2918 y - 0,002455 y^2$,
Lactose	$x = -0,59 + 1,5786 y - 0,000217 y^2$,
Maltose	$x = -1,69 + 1,5988 y - 0,000187 y^2$.

x bezieht sich auf die Menge reduzierten Kupfers und y auf das Gewicht des in Rk. tretenden Zuckers. Ein bestimmtes Gewicht Zucker wird in die Gleichung eingesetzt und dann x berechnet. Die gefundenen und berechneten Werte hat Vf. in einer Tabelle zusammengestellt und danach eine Tabelle aufgestellt, welche die Beziehungen von Kupfer zu den vier reduzierenden Zuckerarten nach den nötigen Interpolationen festlegt, u. zwar für jedes mg Cu von 30—450 mg, z. B.: 30 mg Cu; 33,8 mg Cu_2O ; 37,6 mg CuO | 9,8 mg Glucose, 9,6 mg Invertzucker, 19,3 mg Lactose, 19,9 mg Maltose. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 317—41. März. [8/1.] New-York. Path. Dept. of St. Lukes Hospital. [F. C. WOOD].) STEINHORST.

Vl. Staněk, *Über die Beurteilung der Rübenqualität nach dem Reinheitsquotienten des Digestionssaftes*. Das von KRAUSE (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 1899. 486) ausgearbeitete Digestionsverfahren liefert selten befriedigende Ergebnisse. Es ist dem Vf. gelungen, unter Verwertung des Prinzips dieses Verfahrens durch Anwendung der LE DOCTESchen heißen Digestion und des PULFRICHschen Eintauchrefraktometers Werte zu erhalten, die bei exakter Arbeit den Quotienten des künftigen Diffusionssaftes mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,5\%$ genau zu berechnen gestatten. Es werden in 2 Digestionskolben aus Blech (STANĚK und URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 625; C. 1910. II. 915) mit einer Genauigkeit von ± 10 mg je die zweifach normale Menge des Rübenbreies abgewogen; in den einen Kolben werden 354 ccm des üblichen Gemisches von Bleiessig und W., in den anderen ein gleicher Raumteil W. gegeben, dann die Kolben verschlossen, gemischt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80—85° erhitzt. Nach raschem Abkühlen wird der mit Bleiessig geklärte Teil filtriert und im 400 mm-

Rohr polarisiert; im anderen Teile wird refraktometrisch die Trockensubstanz ermittelt. (Vgl. auch FALLADA und KULP, S. 1261.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 18. 375—82. April. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. IV. Notiz über die Anwendung von Jodzuckerlösung.* (III. Mitteilung s. C. 1911. II. 1384.) Vf. benutzt zur Färbung von Aleuron- und Stärkekörnern u. Mk. eine jodhaltige Zuckerlsg. (für den Nachweis konz. Rohrzuckerlsg. + 0,5% KJ und 0,2% J, für Dauerpräparate + 0,5—0,75% J). Stärkekörner nehmen darin eine braune Färbung an, die sich bis zu einem Jahre hält. Über Anwendung des Reagenses sind nähere Angaben gemacht. (Apoth.-Ztg. 27. 261—62. 6/4. Bern.) GRIMME.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. V. Zur Mikrochemie der Colombowurzel.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Arbeit des Vf. ergibt sich vor allem, daß die als Hauptmerkmal für Colombowurzeln angegebenen Skleroiden, die aus Idioblasten hervorgehen, zuweilen fehlen können. Man trifft dann an ihrer Stelle stärkefreie, dünnwandige Idioblasten. Außerhalb der Sklereiden tritt Calciumoxalat in den verschiedensten Formen auf. Im Mikrosublimat, ausgeführt mit der wss. Anreibung des Pulvers, findet man Jatrorrhizin u. Columbamin. Ersteres ist im äußeren Rindenparenchym lokalisiert, letzteres findet sich vorwiegend im Holz und in der Nähe des Rindenkambiums. Palmatin läßt sich mikrochemisch nicht nachweisen. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Apoth.-Ztg. 27. 268—70. 10/4. Bern.) GRIMME.

Ziemke, *Weitere Untersuchungen über die forensische Bedeutung der Spektroskopie und Spektrophotographie im violetten Teil des Spektrums.* Die Violettsstreifen der Blutderivate sind ihrer Lage nach so charakteristisch, daß sie sich zum Nachweis von Blut in forensischen Fällen benutzen lassen. Ihr diagnostischer Wert liegt besonders darin, daß sie noch in sehr hohen Verdünnungen mit dem Auge oder auf der photographischen Platte wahrgenommen werden können. Man wird ihre Darst. daher zur Sicherung der Blutdiagnose in Fällen versuchen, wo im sichtbaren Teil des Spektrums keine oder nur eine schwache Lichtabsorption gefunden wird. Ihre Verwechslung mit ähnlichen Streifen, welche gewissen Farbstofflsgg. eigentümlich sind, kann durch eine genaue Best. ihrer Lage und unter Berücksichtigung der Tatsache vermieden werden, daß die bisher untersuchten Farbstoffe in den Verdünnungen, in welchen sie Violettsstreifen zeigen, noch eine intensive Eigenfärbung besitzen, während die Lsgg. der Blutderivate nahezu oder ganz wasserklar sind. — Die CO-Hämoglobin-, der Cyanhämochromogen- und der Hämochromogenstreifen eignen sich unter den Violettsstreifen des Blutes am besten zum Nachweis des Blutfarbstoffes in Blutspuren; sie sind es auch, die schon mit einfachen Mitteln zur Anschauung gebracht werden können. (Vrtjschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 43. II. Suppl.-Heft 24—43. Kiel. März 1912. Verhandlungen der VII. Tagung d. Dtsch. Ges. f. gerichtl. Med. in Karlsruhe 23. bis 26/9. 1911.) PROSKAUER.

G. Otto Gaebel, *Maßanalytische Bestimmungen ungesättigter organischer Verbindungen mit Kaliumbromidbromatlösung.* Vf. hat das Verf. von KLIMONT und W. NEUMANN (Pharm. Post 44. 587; C. 1911. II. 953) auf die officinellen Fette und Öle ausgedehnt, wobei er als Lösungsmittel der letzteren jedoch CCl_4 benutzte. Es ergab sich, daß bei Kakaoöl, Hammeltalg, Schweinefett und Olivenöl, also bei Fetten mit relativ niedriger Jodzahl, die Resultate der Bromidbromatmethode bei gewisser Reaktionsdauer mit denen der HÜBLschen Methode so gut wie vollständig

übereinstimmen. Bei den übrigen Fetten, wie Arachisöl, Mandelöl, Sesamöl, Lebertran und Leinöl, läßt sich keine Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden erzielen. Stets sind die Zahlen der Bromidbromatmethode kleiner als diejenigen der HÜBLSchen, und zwar ist der Unterschied anscheinend um so größer, je höher die Jodzahl des Öles liegt. Bei den Fetten der ersten Gruppe ist die Bromabsorption in $\frac{1}{2}$ Stde. beendigt. — Im Anschluß hieran studierte Vf. die Bromidbromatmethode bei Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure und stellte fest, daß die beiden ersteren SS. kein Brom aufnehmen, und die Ölsäure die theoretische Menge Brom bindet, während die Linolsäure nur bei 30 Minuten langer Einw. richtige Werte liefert, bei längerer und kürzerer Einwirkungszeit aber schwankende Resultate gibt.

Die Unters. einer Reihe von SS. mit mehrfacher Bindung bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der Bromidbromatmethode hatte folgendes Ergebnis. *Croton- und Zimtsäure* liefern vollkommen richtige Bromadditionswerte, *Fumar- u. Maleinsäure* addieren dagegen nicht, *Styracin* und *Cinnamein* nur unvollkommen, *Sorbinsäure* zu wenig, *Phenylpropionsäure* zu viel Brom. Es spielen also auch hier strukturelle Eigentümlichkeiten, Zahl der Doppelbindungen und sterische Verhältnisse eine bedeutende Rolle. (Arch. der Pharm. 250. 72—91. 9/1. und 20/3. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. F. Liverseege und G. D. Elsdon, *Die Probe nach Livache und andere Proben für Leinöl und seine Verfälschungsmittel*. Rohes Leinöl hörte nach 2 Tagen, gekochtes Leinöl nach 1 Tage auf, an Gewicht zuzunehmen. Die Zunahme betrug bei ersterem 15—18%, bei letzterem 12—14%. Nichttrocknende Öle nehmen während Wochen an Gewicht zu. Bei Öl derselben Art wächst und fällt die Gewichtszunahme im allgemeinen mit der Jodzahl. — Eine andere Probe besteht in dem Verhalten der alkoh. Seifenlsg. nach Zusatz von W.; rohes Leinöl gibt dabei eine klare, gekochtes Leinöl eine sehr schwach trübe Lsg. Bei 5% unverseifbarer Substanz ist die Lsg. sehr trübe. — Nützlich zur Best. gewisser Fälschungsmittel ist die Best. der flüchtigen Substanz. *Gekochtes Leinöl* enthielt flüchtige SS. entsprechend 1,0—2,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH; *rohes Leinöl*, *Robben- und Walfischtran* enthielten keine flüchtigen SS., 3 Proben *Sojabohnenöl* enthielten flüchtige SS. entsprechend 0,1, 0,3 und 0,4 ccm, die entsprechenden Jodzahlen (WIJS) dieser 3 Öle waren 138, 132, 137. 5 Proben gekochtes Leinöl enthielten 0,35—0,65% Asche, ein Ersatzmittel 2,06%. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 207—8. 15/3. 1912. [14/12.* 1911.].) RÜHLE.

W. Hoepfner und H. Burmeister, *Untersuchung von Kopra*. Das von HOEPFNER bereits früher (Chem.-Ztg. 35. 872) angedeutete Verf. ist in der Hauptsache das vom Verband deutscher Ölmühlen (Chem.-Ztg. 35. 755; C. 1911. II. 728) angegebene. Es werden Vorsichtsmaßregeln inbetriff der Trocknung des Materials, sowie des abgeschiedenen Fettes beschrieben. Zur Best. der Feuchtigkeit werden 5 g der gut zerkleinerten Substanz innig mit Seesand gemischt in offener Nickelschale bei 60° getrocknet. Die Fettbest. geschieht im SOXHLETSchen App. mit einer Mischung gleicher Teile PAe. u. Ä. Beim Verdunsten der äth. Lsg. werden $\frac{2}{3}$ der Lsg. abdestilliert, der Rest auf dem Wasserbad unter ständigem Einblasen von Luft entfernt. Dem SOXHLETSchen Kolben ziehen die Vff. einen Meßkolben mit weitem Ansatz, dessen Hals in der Mitte kugelig aufgeblasen ist, vor. Zu ebenfalls völlig befriedigenden Resultaten gelangten die Vff., wenn sie statt der Extraktion im SOXHLETSchen App. die Substanz in einem Erlenneyerkolben mit einem PAe.-Ä.-Gemisch digerierten. (Chem.-Ztg. 36. 333—34. 26/3. Handels-Lab. Dr. W. HOEPFNER. Hamburg.) JUNG.

P. Lehmann und J. Gerum, *Zur Extraktbestimmung im Essig*. Die Befunde von WINDISCH und SCHMIDT (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 269; C. 1908. I. 1497) werden bestätigt. Die Vff. versuchten deshalb den Extraktgehalt des Essigs mittels der TABARIÉschen Formel festzustellen; bedeutet: $d = D$. des Essigs, $d_1 = D$. der darin enthaltenen Essigsäurelsg., und $d_2 = D$. der darin enthaltenen Lsg. der Extraktbestandteile, so ist $d_2 = d - d_1 + 1$. Da die Differenzen in den D.D. für Lsgg. reiner Essigsäure bei fortschreitender Konzentration für jede Einheit 0,00150 ausmachen, so ist, wenn c die g Essigsäure in 100 cem Lsg. bedeutet, $d_1 = 0,0015 \cdot c + 1$ und damit $d_2 = d - 0,0015 c$. Diesen hier nach gefundenen Wert für den Extrakt nennen Vff. den indirekten Extrakt u. den nach WINDISCH und SCHMIDT (l. c.) durch Division mit 40 erhaltenen Extrakt den scheinbaren Extrakt. Die Richtigkeit der Werte erleidet Einbuße, wenn außer Extraktivstoffen und Essigsäure noch spezifisch leichtere Bestandteile, wie A., Aceton usw., in größerer Menge vorhanden sind. Um diese Fehlerquelle auszuscheiden, engte Vff. 50 cem Essig in einer Platinschale auf etwa 10–15 cem auf dem Wasserbade ein und füllten quantitativ in ein Pyknometer von 50 cem durch Nachspülen mit W. ein. Nach Best. der D . dieser Lsg. (d) wird sie quantitativ in ein Becherglas gespült und mit KOH titriert; wurden dazu a cem KOH gebraucht, so ist die D . der Extraktlsg. $d_3 = d - 0,00018 a$. Aus dem für d_2 gefundenen Werte wird der Extraktgehalt nach der Extraktabelle von WINDISCH ermittelt. Bei Analysen von künstlich hergestellten Mischungen stimmten die für den scheinbaren, den indirekten und den direkten Extrakt nach WINDISCH u. SCHMIDT (l. c.) ermittelten Werte annähernd überein. Durch einen Alkoholgehalt wird allerdings der scheinbare Extrakt wesentlich erniedrigt; es läßt sich jedoch die D . der alkoh. Lsg. nach Neutralisierung der Essigsäure im Destillat auch bestimmen ($= d_3$); dann ist nach TABARIÉ: $d_2 = d + 2 - (d_1 + d_3) = d - d_1 - d_3 + 2$. Die bei Unters. von 20 Proben Essig des Handels erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß meist eine genügende Übereinstimmung zwischen scheinbarem und indirektem Extrakt erhalten wird; Abweichungen lassen sich durch Ggw. von A. erklären. Die durch Wägung nach WINDISCH und SCHMIDT (l. c.) gefundenen Extraktwerte sind meist etwas niedriger als die für den indirekten Extrakt gefundenen. Vff. gelangen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Extraktbest. in Essigen nach dem für Wein vorgeschriebenen Verf. liefert unrichtige Ergebnisse. Die Extraktbest. nach WINDISCH und SCHMIDT (l. c.) gibt Werte, die mit den von den Vff. gefundenen fast völlig übereinstimmen. Die als scheinbarer Extrakt bezeichneten Werte sind nur dann brauchbar, wenn Stoffe, deren $D. < 1$ ist, nicht vorhanden sind; im allgemeinen kann dies Verf. als Schnellverf. zu Massenunters. empfohlen werden. Die indirekte Extraktbest. liefert nach Ansicht der Vff. die wahren Extraktwerte. Die in der von OUDEMANS (Über das spezifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser, Bonn 1866) herausgegebenen Tabelle angegebenen D.D. von Essigsäurelsgg. beziehen sich auf ein Normalliter, $\frac{15^\circ}{4^\circ}$,

während die Kgl. Normaleichungskommission ein solches von $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ zugrunde legt;

die OUDEMANSschen Werte können demnach nicht ohne weiteres benutzt werden (vgl. auch WINDISCH, Dtsch. Essigind. 12. 257; C. 1908. II. 913). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 267–74. 15/3. [15/2.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.)

RÜHLE.

L. Grimbort und J. Morel, *Über die Bestimmung der Harnacidität*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 289–96. 10/3. 337–44. 1/4. — C. 1912. I. 1152.) DÜSTERB.

Henry J. S. Sand, Joseph T. Wood und Douglas J. Law, *Ein Verfahren zur quantitativen Ermittlung des „Fallens“ der Haut beim Beizen*. Die Haut schwillt beim Äschern infolge Wasseraufnahme an u. wird bis zu einem gewissen Grade elastisch. Beim Beizen „fällt“ die Haut, d. h. sie wird infolge Verlustes an W. und Hautsubstanz wieder geschmeidig und unelastisch. Für wissenschaftliche Zwecke (Best. der relativen Wirksamkeit verschiedener Beizen) ist es wünschenswert, den Grad des Fallens in einer quantitativen und objektiven Art und Weise bestimmen zu können. Vf. erreichen dies durch Messung der Elastizität der Haut vor und nach dem Beizvorgang. Die beiden dazu verwendeten Apparate, konstruiert von W. LINNEY, Universität zu Nottingham, werden an Hand von Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 210—12. 15/3. [31/1.*]) RÜHELE.

Anmann, *Über den Wert der direkten Zählung der Wasserbakterien mittels des Ultramikroskops*. Zu bakteriologischen Unters. ist die gewöhnliche THOMAS-ZEISSsche Zählkammer aus Glas ungeeignet, da eine sichere Sterilisierung nicht zu erzielen ist; im Gegensatz hierzu läßt sich die Quarzkammer einwandfrei sterilisieren. Die Anwendung der letzteren kommt nur zur Unters. stark keimhaltiger Wässer, sowie unter Umständen zur Feststellung sehr grober Fehler beim Filtern in Betracht. Die alleinige Unters. von Wasserproben in der Zählkammer im Dunkel- feld ist durchaus unzulänglich, da sie nur bei sehr stark keimhaltigen Wässern (über 16000 Keime) anwendbar ist und auch dann keinen sicheren Aufschluß über den absoluten Keimgehalt gibt, geschweige denn über die Geeignetheit eines W. für menschliche Genußzwecke.

Vf. würde es überhaupt für verfehlt halten, eine Verbesserung unserer bisherigen durchaus bewährten Verff. der Wasserkontrolle unter Verringerung der zur Unters. gelangenden Wassermengen erzielen zu wollen. Eine neue Methode würde wohl nur dann von besonderem Wert sein, wenn sie eine ausgiebige Unters. möglichst großer Wassermengen unter Zeitersparnis in einwandfreier Weise ermöglicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 624—35. 12/4. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Jaroslav Milbauer, *Über die Verarbeitung der bei der Fabrikation von Konversionssalpeter sich ergebenden Mutterlaugen*. Das Auftreten von elementarem Jod beim Eindampfen der Mutterlaugen des Konversionssalpeters ist auf die Einw. von organischen Stoffen zurückzuführen. Eine konz. Lsg. von gleichen Teilen Kaliumjodid, Kaliumjodat sowie -nitrat, auch eine künstlich hergestellte Mutterlauge entwickelte, mit Glucose eine Zeitlang gekocht, freies Jod. Der Vf. schlägt vor, das J aus den Mutterlaugen als Kupferjodür zu fällen u. auf KJ zu verarbeiten. Zur Analyse des Kupferjodürs gibt der Vf. eine Methode an, die auf folgendem Prinzip beruht: Die Substanz wird in schwefelsaurer Lsg. mit Natriumnitrit destilliert, das J mit Natriumarseniat und -bicarbonat aufgefangen; Cl, Cu, Fe werden im Rückstand bestimmt. (Chem.-Ztg. 36. 331—32. 26/3. Lab. d. chem. Technol. an d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule Prag.) JUNG.

Louis T. Roenitz, *Kalk und seine Darstellung*. Vf. bespricht kurz das V. und die Verarbeitung von Kalkstein und insbesondere das Löschen des Ätzkalks im Großen in geeigneten maschinellen Anlagen zu Pulver; solches Pulver wird wegen seiner Gleichartigkeit, seiner langen Haltbarkeit u. handlichen Verpackungsart

zur Verwendung in Gerbereien an Stelle des Ätzkalks empfohlen (vgl. LEVI und ORTHMANN, S. 1057). Der Einwand, daß bei Verwendung des gelöschten Kalkpulvers die Darst. der Arsenikkalklauge Schwierigkeiten bereite, ist hinfällig; bei Verwendung von auf 85° erwärmtem W. geht die B. der Verb. leicht vonstatten (vgl. LEVI und MANUEL, Collegium 1910. 309; C. 1910. II. 1280). (Journ. of the Am. Leather Chemists Assoc. 7. 165; Collegium 1912. 89—92. 30/3. 1912. [Dez.* 1911].) RÜHLE.

S. R. Scholes, *Arsenik im Glas*. An verschiedenen Glassorten angestellte Unterss. über den As-Gehalt ergaben, daß ein großer Teil des bei der Glasfabrikation verwendeten Arsens in Form höherer Oxyde, wahrscheinlich als Kalium- oder Natriumarsenat, im Glas bleibt. Der Wert des zugesetzten As liegt demnach — entgegen früheren Annahmen — weder in seiner verflüchtigenden, noch in seiner oxydierenden Wrkg. (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 4. 16—17. Jan. 1912. [13/11. 1911.] Lab. of Industrial Research, Univ. of Pittsburgh.) BLOCH.

G. Hauser, *Geruchlosmachung von Tran*. Der Geruch der Trane beruht einmal auf ihrem Gehalt an sogen. niederen Fettsäuren, wie Valeriansäure, Capronsäure etc., dann aber auf der Ggw. von Aminen. Diese SS. sind in W., besonders in glycerinartigem W., l. und bei der Dest. im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf leichter flüchtig als die höheren Fettsäuren. Auch die Amine sind mehr oder weniger in W. l., ferner ermöglichen sie, mit starken Mineralsäuren, z. B. mit konz. H₂SO₄, salzartige Verbh. zu geben, die geruchlos sind u. von den zur Weiterverarbeitung kommenden höheren Fettsäuren durch einfache Waschung getrennt werden können. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte bespricht Vf. die Geruchseseitigung von Tran, insbesondere seine Verarbeitung direkt auf Seife, wobei der Tran zweckmäßig zunächst gespalten und dann die rohen höheren Spaltungsfettsäuren sulfuriert u. destilliert werden. (Seifensieder-Ztg. 39. 363—64. 3/4. Nürnberg.) ROTH-Cöthen.

E. Bosshard und **K. Zwicky**, *Versuche über die Haltbarkeit von Waschmitteln, die Perborat enthalten*. Die meisten Waschmittel enthalten neben 0—15% Perborat und 50—80% Seife oft große Mengen Soda, Bicarbonat, Wasserglas, Pyrophosphat und andere Füllmittel, denen oft noch ein besonders günstiger Einfluß auf die Haltbarkeit des Präparats zugeschrieben wird. Vf. prüften den Einfluß derartiger Beimengungen auf die Perborate, wobei sie den durch Erwärmen mit Braunstein freigemachten Sauerstoff in der früher beschriebenen Weise (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1153; Seifensieder-Ztg. 37. 853; C. 1910. II. 494) maßen. Die Verss. ergaben durchweg, daß Mischungen von Perboraten mit Seifenpulver u. anderen in Waschmitteln vorkommenden Zusätzen weniger haltbar sind als reines Perborat. Die Zers. wird beschleunigt in erster Linie durch Feuchtigkeit, dann durch kristallwasserhaltige Substanzen u. durch Katalysatoren, wie Eisenoxyd, Braunstein usw. Beständigere Mischungen erzielt man mit reiner, kein überschüssiges Alkali enthaltender Seife, die auch frei von Schwermetallen ist. Ebenso verhindert ein Zusatz von Kieselsäure zum Perborat einen raschen Zerfall, doch muß die Kieselsäure in feinsten Verteilung das Perborat gewissermaßen einhüllen. Indifferent verhalten sich Soda, Pyrophosphat, Silicofluorid und andere Füllmittel, wenn sie nicht in zu großen Mengen vorhanden sind. Waschpulver aus Abfallseifen, die alle möglichen Verunreinigungen enthalten, herzustellen, lohnt sich daher nicht. Haltbare superoxydhaltige Seifen, wie sie nach verschiedenen Patenten durch Einw. von Perboraten auf die äquivalenten Mengen Fettsäuren entstehen sollen, konnten Vf. nicht erhalten; vielleicht, daß sie unter Zuhilfenahme geeigneter Füllmittel sich

bereiten lassen. In Anbetracht der O-Entw. bei der Verseifung ist nicht anzunehmen, daß sich ein Persalz der Fettsäure bildet. Vielmehr wird das zur Neutralisation erforderliche Alkali dem Perborat entnommen, das dann natürlich zerfällt. Zur Analyse solcher Seifen werden diese so gut wie möglich, ohne daß O entweicht, getrocknet, pulverisiert oder in kleine Stücke zerschnitten, in das l. c. beschriebene Analysenkölbchen eingewogen, mit 5 g Braunstein gut durchgemischt und nach dem Einfließenlassen der H_2SO_4 so lange bis zum Sieden erhitzt, bis die freigewordene Fettsäure oben auf der Fl. schwimmt. Da sich auch bei sodafreien Präparaten kleine Mengen CO_2 (durch Oxydation der Fettsäure[?]) bilden, so benutzt man NaOH 1:2 als Sperrflüssigkeit. (Seifensieder-Ztg. 39. 290—92 und 337—38. 20/3. und 27/3. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.)

ROTH-Cöthen.

C. I. Istrati und C. Teodorescu, *Beobachtungen über die Löslichkeit des metallischen Kupfers in verschiedenen durch Destillation des Rohpetroleums gewonnenen Fraktionen*. Verschiedene Fraktionen des Rohpetroleums von Moreni wurden, mit gepulvertem Cu versetzt, in gut verschlossenen Flaschen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Man konnte bald beobachten, daß die Intensität der Färbung im Verhältnis zu der Temp., bei der die Fraktionen erhalten worden waren, wuchs. Zur Entscheidung der Frage, in welcher der Fraktionen nach bestimmter Zeit das Cu sein Löslichkeitsmaximum erreicht hatte, wurden 5 ccm jeder Lsg. filtriert, im Tiegel eingedampft und gewogen. Dabei wurde festgestellt, daß die Fraktion 250—275° eine geringere Menge Cu enthielt als die vorhergehende und die nachfolgende. Die Best. der Acidität der Fraktionen zeigte indessen eine systematische Zunahme. Die Vf. nahmen gemäß der Hypothese von ZALOZIEWSKI an, daß neben Naphthensäuren sich in dem Petroleum Lactonalkohole vorfinden, u. zwar besonders viel in der Fraktion 250—275°. In diesen Lactonalkoholen kann das H nicht durch Cu ersetzt werden, wodurch sich die Verminderung des Cu-Gehaltes erklärt, andererseits können die Lactone durch Alkali hydrolysiert werden, was die Acidität steigert. Das Verhalten der Fraktionen gegen $\frac{1}{10}$ -n. KOH bewies die Richtigkeit der Annahme. Die Ggw. der Lactone läßt sich leicht durch die Wasserabspaltung, welche bei den hohen Destillationstemp. auftritt, erklären.

Die Vf. fügen noch hinzu, daß die Cu-Salze dieser SS. unl. in Ä. und PAe. sind, aber sl. in konz. NH_3 -Lsg. und aus dieser mit W. gefällt werden können. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 615—20. 30/3. 1912. [Nov.-Dez. 1911.]

JUNG.

C. I. Istrati und M. A. Mihailescu, *Neue Methode zur Reinigung des Paraffins und Modifikation des Verfahrens von Marcusson und Meyerheim zur Charakterisierung der verschiedenen Paraffine mittels der Jodzahl*. 100 g Rohparaffin (Ozokerit) oder Handelsparaffin werden in 300 ccm Chlf. warm gel. und mit 300 ccm sd. A. unter ständigem Umschütteln behandelt. Wenn die Fällung zu rasch eintritt, löst man nochmals auf dem Wasserbad u. läßt langsam erkalten. Nach dem Erkalten erhält man das Paraffin in ziemlich großen Krystallen. Man filtriert an der Saugpumpe ab u. wäscht mit einer A.-Chlf.-Mischung und endlich mit etwas A. nach. Vom Filtrat wird ein großer Teil des Chlf. mit einem Hennengeraufsatz mit 3 Kugeln abdestilliert; die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wird wie vorstehend behandelt. Die FF. der einzelnen Krystallisationen sind sehr verschieden. Bei der Wiederholung des Verf. bleibt zuletzt im A. nur Paraffinöl zurück, das sich swl. am Boden abscheidet. Dieses Trennungsverf. wird vorteilhaft bei der Jodzahlbest. nach MARCUSSON u. MEYERHEIM (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1057; C. 1910. II. 498) angewendet, indem man statt Ä. Chlf. benutzt und auf diese Weise das schwierige Filtrieren, das leichte Verdunsten des Ä. und die Entzündungsgefahr vermeidet. Man versetzt die Chloroformlsg. mit sd. A. und

läßt langsam erkalten, wäscht mit A.-Chlf. zu gleichen Teilen, zuletzt mit wenig reinem A. Man destilliert das Filtrat ab, löst von neuem in 50 ccm Chlf., behandelt mit 50 ccm A. und führt die Jodzählbest. im Filtrat dieser zweiten Fällung aus. Man erhält höhere Jodzahlen als mit Ä., weil die Trennung der Paraffinöle nach diesem Verf. besser vonstatten geht. Bei Ozokerit müssen die Lsgg. mit Tierkohle entfärbt werden. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 20. 629 bis 633. 30/3. 1912. [Nov.-Dez. 1911.]) JUNG.

F. A. Coombs und G. Harrison Russell, *Die Mangroverinde von Nord-Queensland und die Herstellung von Mangroveextrakt*. Der Gehalt der verschiedenen Arten von Mangrovebäumen und -büschen an Gerbstoff schwankt etwa zwischen 30 und 50%. — Vff. beschreiben eingehend die Ernte und den Versand der Rinde und deren Verarbeitung auf Gerbextrakt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 212—15. 15/3. 1912. [15/11.* 1911.]) RÜHLE.

J. Pässler, *Die Untersuchungsergebnisse der aus Deutsch-Ostafrika eingesandten Mangrovenrinden*. Bericht über die Unters. von 302 Rindenproben von der Forstation Salale im Rufiyibezirk (D.-O.-A.). Die Muster erstrecken sich in der Hauptsache auf Rinden von *Rhizophora mucronata* Lam. (mkaka), *Brugiera gymnorrhiza* Lam. (msimsi), *Ceriops Candolleana* Arn. (mkandaa), *Xylocarpus* (mkomavi) u. *Carapa*. Die Unterss. wurden nach der offiziellen Schüttelmethode ausgeführt und die erhaltenen Daten auf lufttrockene Substanz (W. 14,5%) berechnet. Es wurde an Gerbstoff festgestellt in:

Stammpflanze	Mindestgehalt %	Höchstgehalt %	Mittel %
Rhizophora	29,3	40,8	36,5
Brugiera	28,4	42,3	35,8
Ceriops	24,2	32,2	25,8
Xylocarpus, bezw. Carapa	26,7	32,5	29,8

Des weiteren ergab sich, daß es in bezug auf den Gerbstoffgehalt gleichgültig ist, zu welcher Jahres- oder Tageszeit die Rinden gewonnen werden, welches Alter die zur Rindengewinnung verwendeten Bäume haben, und von welchen Teilen der Bäume die Rinde herrührt. Es folgen Angaben über Farbe und Qualität der mit den betreffenden Gerbextrakten gegerbten Leder. (Der Pflanzer 8. 65—75. Febr.; Collegium 1912. 130—43. 6/4. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anstalt f. Lederindustrie.) GRIMME.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 245873 vom 25/7. 1909. [22/4. 1912].

Chemische Industrie, Akt.-Ges., und Franz Wolf, Bochum, *Verfahren zur Herstellung von schwefelsaurem Ammonium durch Oxydation von schwefligsaurem Ammonium in kontinuierlichem Betriebe*, dadurch gekennzeichnet, daß Ammoniumsulfid in feuchtem Zustande in einem geschlossenen heizbaren Behälter bei einer Temp. von 30—70° in fein verteilter Form einem Luftstrom entgegengeführt wird.

Kl. 12k. Nr. 246017 vom 29/4. 1910. [22/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237524 vom 3/8. 1909; C. 1911. II. 812.)

Julius Bueb und Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft, Dessau, *Verfahren zur Herstellung von festem, kohlenisaurem Ammonium*. Es wird die zur Rk. benötigte

Wärme durch Durchleiten der Kohlensäure oder des Ammoniaks oder beider Komponenten durch auf etwa 60–90° erhitztes W. hervorgebracht.

Kl. 12k. Nr. 246064 vom 3/9. 1910. [23/4. 1912].

Paul Krüger, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Cyaniden aus Cyanamidsalzen durch Schmelzung mit Flußmitteln in Gegenwart von Kohlenstoff*. Es hat sich gezeigt, daß die Umwandlung der Cyanamidsalze in Cyanidsalze durch Flußmittel und in Ggw. von Kohlenstoff außerordentlich glatt und rasch verläuft, wenn man die Schmelze der Einw. des elektrischen Stromes unterwirft und die exothermische Rk. an einer oder mehreren Stellen durch Erhitzung mittels des elektrischen Stromes auf 900–1000° einleitet.

Kl. 12i. Nr. 245649 vom 6/10. 1909. [15/4. 1912].

Karl Koelichen, Oldisleben i. Thür., *Zur Herstellung körniger Salze dienender Kühlapparat für heißgesättigte Lösungen*, insbesondere für Rohsalzlagg. der Kaliindustrie, bestehend aus einem senkrechten Gefäße mit innerhalb desselben etagenförmig oder wendeltreppenartig übereinander angeordneten, in sich geschlossenen, durch Rohrstützen miteinander verbundenen und im Gegenstrom von der Kühlflüssigkeit durchströmten Kühlkörpern und einem konzentrisch hierzu angeordneten Rührwerk, dessen Rührwerksarme dicht an den Kühlflächen der Kühlkörper vorbeistreichen.

Kl. 12o. Nr. 246030 vom 30/11. 1910. [23/4. 1912].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 21/12. 1909 ist anerkannt.)

Société Darrasse Frères und Lucien Dupont, Paris, *Vorrichtung zum Sublimieren von Campher*, aus zwei voneinander trennbaren Teilen, dadurch gekennzeichnet, daß sich diese Teile in einer möglichst großen und dünnwandigen Fläche berühren, die in dünnen, geneigten und möglichst weit von der Wärmequelle entfernten Randflanschen besteht, zu dem Zwecke, die ersten zwischen die beiden Oberflächen gelangenden Campherdämpfe durch die umgebende Luft unter die Schmelztemp. des Camphers abzukühlen und dadurch einen dichten Abschluß in Form einer dünnen Campherschicht zu bilden.

Kl. 12q. Nr. 246079 vom 13/1. 1911. [23/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukochinizarin*, darin bestehend, daß man Purpurin bei Ggw. von Borsäure mit sauren Reduktionsmitteln, z. B. Aluminium in Ggw. von konz. Schwefelsäure, behandelt. Das erhaltene Prod. ist wesentlich reiner als das auf gleiche Weise, aber ohne Zusatz von Borsäure hergestellte Leukochinizarin, was sich z. B. schon daraus ergibt, daß man beim Verschmelzen mit p-Toluidin Chinizarin grün in einer um 18% höheren Ausbeute erhält. An Stelle des Aluminiums können auch andere Metalle, z. B. Zink oder Eisen, verwendet werden.

Kl. 18a. Nr. 246034 vom 7/12. 1910. [22/4. 1912].

Carl Otto, Dresden, *Verfahren und Hochdruckofen zur direkten Eisen- und Stahlerzeugung* im Hochdruckofen mit Gasfeuerung, Schmelzbad u. elektrisch nachgeheiztem Kohlenpeicher, bei welchem im Reduktionsraume eine unter der Temp. des Kohlenpeichers liegende Ofenhitze zu halten gesucht wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reduktionsperiode eine mäßige, Schmelzung noch nicht herbeiführende elektrische Beheizung des unteren Gefäßteiles bis zur Grenze des schon für die Schmelzung vorgerichteten Raumes erfolgt, während eine Gasfeuerung darüber für weitere Herst. der Reaktionstemp. im Erzbehälter, eine kräftigere elektrische

Heizung in höchster Lage aber für ausreichende Wärmebeschaffung im Kohlen-speicher sorgen, so daß im aufrecht stehenden Ofen sich Steigerung der Temp. von unten nach oben ergibt.

Kl. 18 b. Nr. 246035 vom 22/1. 1910. [22/4. 1912].

Wilhelm Borchers und **Philipp Monnartz**, Aachen, *Eisenlegierung, die hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Man erhält gegen SS. widerstandsfähige u. doch noch mechanisch bearbeitbare Legierungen, wenn man kohlenstofffreien oder nur verhältnismäßig geringe Mengen von Kohlenstoff enthaltenden Eisen-Chromlegierungen mit mehr als 10% Chrom 2—5% Molybdän zusetzt. Vanadium und Titan wirken ähnlich, aber nicht so auffallend günstig wie das Molybdän.

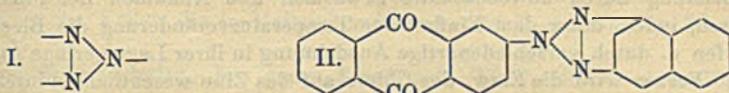
Kl. 22 a. Nr. 246084 vom 9/3. 1911. [22/4. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245280 vom 24/12. 1910; C. 1912. I. 1347.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung für das Einbad-Chromverfahren besonders geeigneter blauer Wollfarbstoffe*. Es wird an Stelle des diazotierten p-Chlor-o-aminophenols hier diazotiertes 4,8-Dichlor-2-aminophenol mit 1,8-Dioxynaphthalinmonoalkyläther-4- oder 5-sulfosäure gekuppelt.

Kl. 22 b. Nr. 245973 vom 28/9. 1910. [22/4. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Anthrachinons, welche den Pseudoazimidring enthalten*. Es wurde gefunden, daß die Azofarbstoffe, welche durch Kombination von β -Diazanthrachinon und seinen Derivaten einerseits mit β -Naphthylamin und seinen Derivaten andererseits entstehen, durch Oxydation in neue Anthrachinonderivate übergeführt werden können, welche den Pseudoazimidrest (I.) enthalten. Der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse ist das Oxydationsprod. des Azofarbstoffes aus β -Diazanthrachinon u. β -Naphthylamin, welches als α - β -Naphthylenspseudoazimido- β -anthrachinonyl (II.) bezeichnet werden kann. Die Oxydation der Azofarbstoffe



kann in saurer oder alkal. Lsg. ausgeführt werden. Das α - β -Naphthylenspseudoazimido- β -anthrachinonyl kann durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol in vollkommen reinem Zustande erhalten werden und schm. dann bei ungefähr 300°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temp. unl., in konz. Schwefelsäure mit bräunlichoranger bis rotbrauner Farbe l. und wird durch Zusatz von W. aus dieser Lsg. in gelben Flocken gefällt. Der Pseudoazimido-körper kann zur Darst. von gelben Pigmentfarben benutzt werden.

Kl. 22 b. Nr. 245987 vom 1/1. 1911. [22/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alizarin*. Es wurde gefunden, daß sich Anthrachinon auch durch Laugen von geringerer Konzentration als 50% Alkaligehalt leicht und in technisch vorteilhafter Weise in Alizarin überführen läßt, wenn man es bei Ggw. von Anthrachinon-sulfosäuren mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln verschmilzt. Dieses Verf. läßt sich mit ziemlich verd. Alkali ausführen, es liefert in guter Ausbeute ein sehr reines Alizarin. Im Verlauf der Operation wird nur sehr wenig Anthrachinon aufgespalten.

Kl. 22b. Nr. 246085 vom 30/9. 1910. [22/4. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe. Läßt man die aus β -Aminoanthrachinon in üblicher Weise erhaltlichen Diazoniumverbb. auf primäre aliphatische Diamine, z. B. Äthylendiamin, einwirken, so erhält man unter Stickstoffentw. stickstoffhaltige Kondensationsprodd. Diese sind Ausgangs-prodd. für Farbstoffe und können selbst als solche verwendet werden. So färbt z. B. das aus β -Anthrachinonyldiazoniumsulfat und Äthylendiamin erhaltliche Prod. Baumwolle in der Küpe in orangegelben Tönen von bemerkenswerten Echtheitseigenschaften.

Kl. 22a. Nr. 246020 vom 27/8. 1909. [22/4. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung grüner, Baumwolle direkt färbender Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die durch gemeinsame Oxydation von Aryl- α -naphthylaminen einerseits und p-Aminophenol oder dessen Substitutionsprodd. andererseits erhaltlichen Indophenole, bezw. die daraus durch Reduktion entstehenden Leukoindophenole mit Alkalipolysulfiden, vorteilhaft in Ggw. von Kupfer oder Kupferverbb., erhitzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von *1-Phenylamino-4-p-oxypyrenyl-naphthylamin*.

Kl. 40a. Nr. 246088 vom 19/11. 1907. [23/4. 1912].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 17/10. 1907 ist anerkannt.)

Elmer Ambrose Sperry, New York, V. St. A., Verfahren zum Entzinnen von Weißblechgut durch Chlorierung. Es wird eine rasche u. vollkommene Chlorierung des in dem Weißblechgut enthaltenen Zinns herbeigeführt, indem vor allem der chemische Prozeß durch mechanische Einw. unterstützt wird. Die zu behandelnden Blechabfälle sind zu Paketen zusammengepreßt, in denen die Abfälle schichtenweise gelagert sind. Die in den Schichten befindlichen Zwischenräume werden für die Erzielung eines besseren Zutritts des Chlors sowohl vor als auch zweckmäßig während der Chlorierung durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen der Pakete aufgeschlossen, indem unter dem Einfluß der Temperaturveränderung die Blechstücke sich werfen u. durch verschiedenartige Ausdehnung in ihrer Lage geringe Änderung erleiden. Ferner wird die Einw. des Chlors auf das Zinn wesentlich dadurch unterstützt und das Verf. abgekürzt, daß die Chlorgase längs der Schichten der Pakete dauernd zum Hindurchströmen durch diese veranlaßt werden, indem die Pakete mit ihren Schichten radial um eine Achse gelagert und einer Schleuderwrkg. unterworfen werden, durch welche das Chlorgas in Bewegung versetzt wird.

Kl. 40c. Nr. 245683 vom 12/4. 1910. [15/4. 1912].

Edgar Arthur Ashcroft, Soge, Norwegen, Verfahren zur Gewinnung von Zink mittels Elektrolyse aus Mischungen von Zinksulfid mit geschmolzenem Zinkchlorid. Ein Teil des als Ausgangsmaterial verwendeten Zinksulfids wird unmittelbar dem Elektrolysiergefäß zugeführt, während ein anderer Teil in einem gesonderten Gefäß durch Behandlung mit Schwefelchlorid in Zinkchlorid übergeführt wird, welches alsdann ebenfalls in das Elektrolysiergefäß gebracht wird, worauf in letzterem durch Elektrolyse bei geeigneter Temp. Zink ausscheidet und Schwefelchlorid sich bildet, welches letzteres zweckmäßig zur Umwandlung des Zinksulfids in Zinkchlorid verwendet wird, wobei Schwefel frei wird.