

Apparate.

Aladár Glaser, *Neue Vakuumdestillationsvorlage*. Einem kolbenartigen Gefäß sind unten 4 Glasschenkel angeschmolzen. Das Kühlrohr wird durch ein seitliches Ansatzstück eingeführt, von dem sich die Verb. mit dem Vakuum abzweigt. Dem Hals ist ein kleiner, durchbohrter Glasdeckel aufgeschliffen. Durch einen der Öffnung aufgesetzten Gummistopfen führt ein oben mit Hahn versehener, unten leicht gekrümmter Glasstab mit angeschmolzenem Glasrichter, der sich unter dem Ende des Kühlrohrs befindet. Durch Drehung des Hahns wird der seitlich gebogene Trichterausfluß nacheinander über die einzelnen Glasschenkel gestellt, an denen mit Gummistopfen kleine Kolben befestigt sind. Die Vorlage bleibt daher beim Destillieren fest stehen. Zu beziehen durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Chem.-Ztg. 36. 437. 18/4.) FÖRSTER.

H. Waldeck, *Titrierapparat*. Auf dem mittleren Hals einer WOLFFSchen Flasche von 2–3 l Inhalt ist mittels Korkstopfen ein hölzernes Klemmschraubengestell befestigt, das eine Bürette trägt, die durch einen Stopfen mit etwas zu großer Bohrung ein umgebogenes Glasrohr durch einen seitlichen Hals bis auf den Boden der Flasche. Durch eine Gebläsevorrichtung, die dem dritten Hals aufgesetzt ist, wird die Titrierfl. in die Bürette getrieben. Beim Aufhören des Drucks wird alle Fl. bis zum Ende des Steigrohres in der Bürette zurückgesaugt. Für kürzere Serientitrationen kann statt der WOLFFSchen Flasche eine einfache Flasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verwandt werden. Für den App. ist die abgebildete Metallluftpumpe (Fig. 51) dem bekannten Doppelgebläse aus Gummi vorzuziehen. (Chem.-Ztg. 36. 387. 6/4.) FÖRSTER.

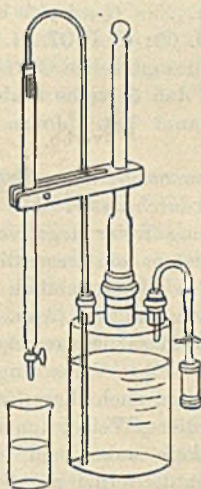


Fig. 51.

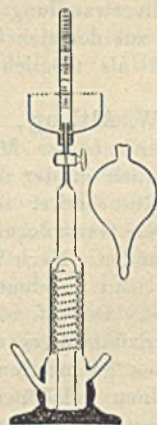


Fig. 52.

Ferry, *Verbessertes Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung*. Das Gas wird über Hg u. KOH aufgefangen. Die Verwendung einer Spirale gewährleistet eine sichere Absorption der CO₂. Durch Öffnen des Hahnes (Fig. 52) gelangt der N in die Meßröhre, wird somit nicht über KOH gemessen. Der App. wird von

GREINER & FRIEDRICH, Stützerbach in Thüringen, geliefert. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 367. 15/3. Inst. chim. Nancy.) JUNG.

Karl F. Kellermann, *Die Durchgängigkeit der Kollodiumtuben*. Es lassen sich bei richtiger technischer Bereitung Kollodiumtuben oder -säcke erhalten, die sehr leicht für die Lsgg. von Elektrolyten passierbar sind. Man löst Schießbaumwolle in Essigsäure bei Ggw. von wenig A.; aus dieser Lsg. lassen sich die leichtest durchgängigen Säcke oder Tuben erhalten. Die Säcke sind ziemlich zerbrechlich. Das Messen des elektrischen Widerstandes einer Kollodiummembran ist ein gutes u. schnelles Verf. zur Best. ihrer Durchlässigkeit. Die Gelatine lösenden Enzyme von *Bac. subtilis* u. *pynocyanus* diffundieren durch Kollodiummembrane von hohem elektrischen Widerstand, und zwar schnell, wenn diese Membranen von geringem elektr. Widerstand sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 34. 56 bis 60. 20/4. Washington. Bureau f. Pflanzenindustrie.) PROSKAUER.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn mit dem neuen Weidenkaffschen Präzisions-Gärungssaccharometer*. Die Bestst. mit dem App. (S. 459) führen zu guten Resultaten. Gegenüber dem früher von WEIDENKAFF konstruierten App. und anderen besitzt er hauptsächlich den Vorzug, daß die zu untersuchende Fl. mit dem Hg nicht in Berührung kommt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 163—64. 30/3.) BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eilhard Wiedemann, *Zur Geschichte der Alchemie*. Vf. hat früher berichtet (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 65; C. 1907. II. 1142), daß IBN SÎNÂ (Avicenna) die Metallverwandlung aus philosophischen Gründen ablehnte. Er teilt jetzt eine Stelle mit, aus der sich ergibt, daß derselbe arabische Gelehrte die Metallverwandlung später als möglich anerkannt hat. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 391—92. 30/3.)

POSNER.

W. Altberg, *Über monomolekulare Elektrizitätsträger in Gasen und eine neue Meßmethode der Molekulardurchmesser*. Die Ionisierung der Gase besteht wahrscheinlich in der Abspaltung freier negativer Elektronen. Der freibleibende positive Rest besitzt aber meistens ein wesentlich größeres Molekulargewicht als die neutrale Gasmolekel, ist also wahrscheinlich durch Anlagerung mehrerer Restatome entstanden. Nach Verss. von BECKER (Ann. d. Physik [4] 36. 209; C. 1911. II. 1572) kann man annehmen, daß diese Anlagerung eine gewisse, wenn auch kurze Zeit dauert. Der Vf. hat daher selbst Verss. angestellt, die dahin zielen, die positiven Elektrizitätsträger unmittelbar nach ihrer Erzeugung zur Abscheidung zu bringen, und es gelang ihm auf diese Weise, Ionenbeweglichkeiten festzustellen, wie sie einzelnen geladenen Molekeln zukommen müssen. Der erhaltene Wert für die größte Geschwindigkeit konnte ferner zur Berechnung des Molekel-, bzw. Atomdurchmessers benutzt werden und ergab befriedigende Übereinstimmung dieser wichtigen Größe mit älteren Methoden.

Die Versuchsanordnung beruht nach LENARD auf folgendem Prinzip: es wurde mit Hilfe eines Netzcondensators diejenige elektrische Kraft aufgesucht, welche notwendig ist, um ein Ion gegen einen mit bekannter Geschwindigkeit parallel zu den Kraftlinien bewegten Gasstrom zu treiben. Zur Ionisierung des Gases dienen Röntgenstrahlen. Die Verss. wurden mit *Luft*, *Wasserstoff*, *Kohlendioxyd*, *Sauerstoff* u. *Stickstoff* ausgeführt. (Ann. d. Physik [4] 37. 849—80. 16/4. [22/1.] Radiolog. Inst. d. Univ. Heidelberg.) SACKUR.

Albert Colson, *Über die Eigenheiten gewisser Beweise in der physikalischen Chemie*. Polemik gegen die Einwände LANGEVINS (vgl. S. 1275). COLSON bemängelt die experimentellen Beweise des Massenwirkungsgesetzes, ferner das Prinzip, daß man die gasförmigen u. die gelösten Moleküle kinetisch gleichsetzt. Aus der Tatsache, daß die Auflösungswärme u. die negative Bildungswärme des $MgCl_2$ völlig verschieden sind, glaubt er nochmals, die Unhaltbarkeit der VAN'T HOFF'schen Theorie ableiten zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 933—35. [9/4.*]) MEYER.

H. Dember, *Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichtes*. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 64. 3—4. — C. 1912. I. 1081.) BYK.

Paul Ritter von Schrott, *Das Moorelicht*. Dieses Licht ist ein Vakuumröhrenlicht in Röhren bis zu 100 m Länge und 10000 Volt Spannung, das durch N_2 eine gelbrosa Färbung erhält. Ein Regulierventil sorgt für Aufrechterhaltung eines Vakuums maximaler Leitfähigkeit. Durch Einführung von CO_2 wird weißes Licht erhalten. Wie sich dies zum Tageslicht in spektraler Beziehung verhält, wird untersucht. Es besteht aus einer großen Anzahl dicht nebeneinander liegender Banden, durchsetzt mit mehr oder weniger feinen Linien. Es weist keine das Colorit gegenüber dem Tageslicht verändernde Lücken oder Maxima auf. Immerhin ist das Orangegelb etwas schwächer vertreten als das sehr helle Gelb und Grün; andererseits fallen helle Banden im Violett auf, welche das Licht für gewöhnliche Platten stark aktinisch machen. Die relative Aktinität in den drei Zonen wurde mit Rücksicht auf die Zwecke der Dreifarbenphotographie in einem EDERSchen Röhrenphotometer hinter KÖNIGSchen Dreifarbenfiltern gemessen und ähnlich dem Tageslichte, doch etwas mehr blau-grünstichig gefunden. Eine Autochromaufnahme zeigte in der Tat auch diesen Grünstich. Die Ökonomie des gelben Moorelichts entspricht der der Metallfadenlampen, die des weißen derjenigen der Kohlenfadenlampe. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 27—32. April. [4/2.] Wien.) BYK.

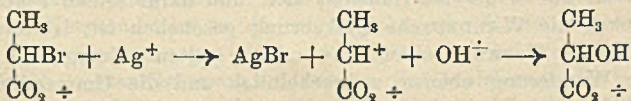
Einar Biilmann, *Über die Waldensche Umkehrung*. Die vor kurzem von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. 381. 123; C. 1911. II. 127; vgl. auch S. 884) und von A. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 881; C. 1911. I. 1493) gegebenen Erklärungen für die WALDENSche Umkehrung scheinen äußerlich einander ähnlich zu sein, sind aber durchaus verschieden. Die von E. FISCHER gegebene Erklärung hält der Vf. nicht für ausreichend, während WERNERS Hypothese eine Auffassung der Reaktionsmechanik bietet, die ganz neue Möglichkeiten erscheinen läßt.

Zuerst führt der Vf. die Einwände an, welche E. FISCHERS Erklärungsvers. häufig machen. Bei der Einw. von NH_3 auf α -Brompropionsäure, z. B. ist es fraglich, ob sich der Prozeß so realisiert, daß NH_3 sich in die Teile NH_2 und H spaltet (vgl. das früher abgebildete Modell), da auch Amine und unter diesen auch tertiäre Amine sich mit den organischen Halogenverb. vereinigen. Ein Grund für die Annahme einer Spaltung dieser tertiären Amine oder einer dem NH_3 nicht gleichartigen Wrkg. liegt nicht vor. Die Annahme, daß einer der drei anderen Substituenten an die Stelle des Halogens tritt und dafür seinen Platz dem Amid überläßt, wonach die WALDENSche Umkehrung geschehen ist, ist formell richtig, kann aber nicht als Ursache einer Umwandlung gelten. Energetisch ist die entgegengesetzte Wanderung ebenso wahrscheinlich und die Umwandlung in einer bestimmten Richtung kann höchstens 50% der gesamten Molekeln umfassen. Durch eine derartige Umlagerung wird deshalb höchstens Racemisierung, nicht aber eine WALDENSche Umkehrung eintreten können. Es fehlt also eine Ursache für die

von E. FISCHER gedachte Wanderung und eine solche Wanderung darf deshalb auch nicht als Ursache der WALDENSchen Umkehrung gedacht werden.

Trotz aller Beweglichkeit und Wanderungsfähigkeit sind bei E. FISCHERS Erklärungsvers. die Atomgruppen doch an relativ bestimmte Plätze am C-Atome gebunden. Die neue Hypothese von WERNER setzt zwar auch voraus, daß die Beweglichkeit der Atomgruppen, welche an ein C-Atom gebunden sind, so begrenzt ist, daß die optische Isomerie sterisch erklärt werden kann. Das wesentliche in WERNERS Theorie drückt der Vf. folgendermaßen aus: Wenn eine Kohlenstoffverb., z. B. $\begin{matrix} A \\ \diagup \\ B > C < D \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ durch HCl in eine andere Verb. C A B D Cl verwandelt wird, so kann dies auf zweierlei Weise geschehen: Entweder greift HCl das Molekül auf der Seite der Ebene durch A, B u. D an, auf der sich das OH befindet; das Cl tritt dann auf dem Platz von OH ein u. das Chlorid ist mit dem Hydroxyd konfiguratv identisch. Oder HCl greift auf der anderen Seite der Ebene durch A, B und D an, und nach Abtrennung des Hydroxyls und Bindung des Cl ist eine Umkehrung eingetreten; in diesem Falle tritt also eine eigentliche Stellvertretung nicht ein, und das neue Molekül C A B D Cl, welches entsteht, indem C einen Platz innerhalb des von A, B, D u. Cl bestimmten Tetraeders einnimmt, ist von dem ursprünglichen konfiguratv verschieden. In der Natur der reagierenden Körper sind, wie WERNER mit Recht hervorhebt, hinlängliche Ursachen für eine verschiedene Wahl des Angriffspunktes vorhanden und es fehlt also nicht an einer Ursache für den gedachten Reaktionsmechanismus.

Der Vf. führt als ein vielleicht brauchbares Verf. zur *Klassifikation der Rkkt., bei welchen eine Waldensche Umkehrung eintritt*, das folgende an: Um den Reaktionsmechanismus überblicken zu können, wenn bei zwei aufeinanderwirkenden Körpern eine Gruppe durch eine andere ersetzt wird, ist zuerst zu erwägen, ob das betreffende Reagens primär auf die auszutauschende Gruppe einwirkt oder nicht. Ist es der Fall, dann wird es auch am wahrscheinlichsten sein, daß bei der *Substitution* eine wirkliche *Stellvertretung* eintritt; ist es nicht der Fall, so ist neben der Stellvertretung auch eine Umkehrung denkbar. Wird z. B. Halogen durch Hydroxyl substituiert, wie bei der Überführung von *l*-u. *d*- α -Brompropionsäure in *d*-, bzw. *l*-Milchsäure, von *l*-Brombernsteinsäure in *l*-Äpfelsäure, von *d*- α -Brom- in *l*-Oxyisovaleriansäure, so ist von einer Einw. von Silberoxyd gewöhnlich gar nicht die Rede, sondern es handelt sich vielmehr um die Zers. des Silbersalzes der betreffenden S. Entgegen der von WALDEN und FISCHER früher vertretenen Anschauung glaubt der Vf., diese Substitutionen nicht als Umkehrungen, sondern als wirkliche Stellvertretungen ansehen zu müssen, u. zwar aus folgenden Gründen: Nach SENTER (Journ. Chem. Soc. London 97. 362; C. 1910. I. 1592) muß die Einw. von Silbersalzen auf halogensubstituierte SS. als eine Rk. zwischen Silberion und Säureion aufgefaßt werden. Ferner spalten nach SENTER Lsgg., in welchen die halogensubstituierten SS. stark elektrolytisch dissoziiert sind, rascher Halogen ab als solche, die nur wenig des betreffenden Säureions enthalten. Der Prozeß des *Ersetzes von Halogen durch Hydroxyl* infolge Einw. von Silberion wird vom Vf. als ein Umtausch des Broms z. B. mit der positiven Ladung des Silberions aufgefaßt; das entstehende Zwitterion vereinigt sich sodann mit den negativen Hydroxylionen des W.:



und es wird Milchsäureion gebildet. Das wesentliche ist hier, daß das reagierende Kation (Ag^+) mit dem Br eine undissoziierte Verb. bildet und deshalb seine

Ladung für das Br austauschen kann. In gleicher Weise muß Mercurioxyd reagieren (HgBr_2 ist äußerst wenig dissoziiert) und dieses reagiert tatsächlich wie Silberoxyd. Da es also eine Rk. zwischen Kation u. Brom ist, so liegt eine wirkliche Stellvertretung vor. — Die gleiche Betrachtung führt dazu, auch in der *Einw. von salpetriger S. auf Aminosäuren* eine Stellvertretung zu sehen. In gleicher Weise wie salpetrige S. reagieren *Nitrosylchlorid u. -bromid* mit den N-Atomen der Aminosäuren. Die so gebildeten *Oxysäuren* und Halogenverb. sind konfigurativ identisch mit den Aminosäuren, aus denen sie entstehen. Verschieden davon können aber reagieren die Glycinverb. der halogensubstituierten SS. mit Ag_2O u. die Ester der Aminosäuren mit Nitrosylbromid, wie z. B. beim Übergang von l- α -Brompropionylglycin mit Silbercarbonat in l-Milchsäure in 36 Stunden bei 37°, während die freie l-Säure in 1½ Stdn. bei gewöhnlicher Temp. in d-Milchsäure übergeht. Hier handelt es sich offenbar nicht um die Wrkg. des Silberions u. um Basenwrkg., hier ist die Annahme einer Hydrolyse am einfachsten. — Bei der Aufklärung der *Einw. von Nitrosylbromid auf Aminosäuren und auf deren Ester*, wobei optisch-antipodische Halogenverb. entstehen, ist zu bedenken, daß salpetrige S. mit Glycinester nicht Glykolsäureester gibt, sondern Diazoessigester; es wird also bei dieser Rk. nicht nur das N-Atom, sondern auch das C-Atom in Mitleidenschaft gezogen. Damit entsteht die Möglichkeit einer Umkehrung. Wirkt Nitrosylbromid auf ähnliche Weise wie die salpetrige S., so bedeutet das eine Umkehrung und der ganze Prozeß ist um so wahrscheinlicher, als Diazoessigester mit HCl Chloressigester gibt. Die Bromide der Bromhydrate von Asparaginsäure u. deren Ester (vgl. E. FISCHER, RASKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1056; C. 1907. I. 1315) haben mit dem Prozeß wahrscheinlich nichts Prinzipielles zu tun.

Sind die hier als Stellvertretungen aufgefaßten Rkk. tatsächlich solche, dann ergeben die vorliegenden Beobachtungen notgedrungen, daß bei der *Einw. von KOH und NaOH oder von NH_3 Umkehrungen eintreten*, und solche müssen dann auch bei der *Einw. von PCl_5 oder PBr_5 auf Oxysäuren* auftreten. In der Valin-Gruppe bleiben aber auch bei diesen Rkk. die Umkehrungen aus, ausgenommen bei der Einw. von NH_3 auf d- α -Bromisovalerylglycin. Bei der Wrkg. der starken Basen, bei denen wesentlich das Anion in Tätigkeit treten muß, scheint eine direkte Einw. auf das Halogen ausgeschlossen. Damit liegt die Wahrscheinlichkeit einer Umkehrung vor. Daß nach WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1833; C. 99. II. 163) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und $\text{Sn}(\text{OH})_2$ Oxysäuren geben, welche entgegengesetzt den mit Silberoxyd gebildeten SS. drehen, erklärt sich am einfachsten nach der oben gegebenen Art der Wrkg. von Silberoxyd. — Auch bei der Einw. von NH_3 auf Halogenverb. ist eine primäre Wrkg. auf das Halogen nicht besonders wahrscheinlich; es ist auch hier die prinzipielle Möglichkeit der Umkehrung vorhanden. Bei PCl_5 und PBr_5 ist der Vf. zur Annahme einer direkten Rk. mit dem Hydroxyl geneigt; es ist aber auch die Möglichkeit einer Umkehrung vorhanden.

An einigen Beispielen zeigt der Vf., daß die Verwendbarkeit der hier benutzten Prinzipien nicht auf die eigentlichen WALDENschen Umkehrungen beschränkt ist. WERNERS Hypothese ließ es möglich erscheinen, daß in einer Verb. ein Atom oder Radikal substituiert werden kann durch ein identisches Atom oder Radikal, ohne daß sich die Zus. ändert, wobei der Vorgang nur durch Änderung der Konfiguration bemerkt wird (B. von Traubensäure und Mesoweinsäure beim *Erhitzen der Weinsäure mit Wasser*; der Hydroxylation schon mit W., leichter aber mit starken Basen; ähnliche Wrkg. der Hydroxylionen wie oben angeführt). Ammoniak und Amine greifen die Kohlenstoffverb. umkehrend an (vgl. oben); dadurch erklärt sich die *Racemisierung bei Einw. von Trimethylamin auf bromwasserstoffsäuren Trimethylaminopropionsäureester* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 5007; C. 1908. I. 622).

Diese Betrachtungen zeigen, daß die *Wernersche Hypothese* auch für die *organische Chemie* von wesentlicher Bedeutung sein wird. (LIEBIGS Ann. 388. 330—44. 23/4. 1912. [20/11. 1911.] Chem. Lab. Univ. Kopenhagen.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

W. Schüle, *Die Eigenschaften des Wasserdampfes nach den neuesten Versuchen*. Vf. hat die Dampftabellen für *gesättigten Wasserdampf* völlig neu bearbeitet und bis zum kritischen Zustande (374° und $224,2$ kg/qcm) erweitert; auf diese Arbeit stützt sich weiterhin eine Temperaturvolum- und eine Temperaturentropietafel, sowie eine Tafel der Wärmehalte, beide Tafeln im Sattdampfgebiete bis zum kritischen Punkte und mit Einschluß des fl. Zustandes. Von diesen Tabellen werden als für die Zuckerindustrie von Bedeutung abgedruckt die beiden Zahlen- tafeln für gesättigten Wasserdampf von $0,02$ — 25 kg/qcm abs. und von 0 — 220° . Beide Tafeln werden als Ersatz für die älteren Tabellen von ZEUNER u. MOLLIER für Drucke bis zu 20 Atmosphären empfohlen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 445—49. April. Breslau.) RÜHLE.

E. S. Johansen, *Eine eigentümliche Leuchterscheinung in der Bunsenflamme und das Flammenspektrum des Schwefels*. Wenn man einen kalten Körper in eine Bunsenflamme einführt, beobachtet man an der Oberfläche desselben eine leuchtende Schicht von einer intensiven blauvioletten Farbe, die von den übrigen Farben der Flamme sehr stark abweicht. Sie ist von der eigentlichen Flamme durch einen Raum von 1—2 mm Dicke getrennt, was der Erscheinung Ähnlichkeit mit dem Kathodenlicht einer Entladungsrohrs gibt. Genauere Unters. des Spektrums zeigte, daß das Licht durch den im Leuchtgas enthaltenen S, u. zwar in Form von H_2S , hervorgerufen wird. Das Spektrum ist viel einfacher als das gewöhnliche Bandenspektrum des S, das man durch Entladungen in S-Dampf erhält, und ist identisch mit einem Spektrum, dessen sichtbaren Teil SALET gemessen hat. Dagegen liegen über den ultravioletten Teil und über die Gesetzmäßigkeiten der Bandenserien keine früheren Beobachtungen vor. Es besteht hauptsächlich aus einer Serie Doppelkanten und einer Serie Einzelkanten. Diese Kantenserien lassen sich befriedigend durch eine DESLANDRESSche Formel darstellen. Die mittleren Glieder der Serien sind die stärksten. Ob diese Kanten in dem gewöhnlichen Bandenspektrum des S zu finden sind, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 20—26. April 1912. [Dezember 1911.] Kopenhagen. Finsen-Inst.) BYK.

A. Gutbier und W. Grünewald, *Über Hexabromoselenate*. (Vgl. GUTBIER, FLURY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 145; C. 1911. I. 1488.) Vff. stellten zunächst beständige Lsgg. von H_4SeBr_6 her, indem sie fein verteiltes Se bei Ggw. von starker HBr erschöpfend bromierten. Abgemessene Mengen dieser tiefblauen Fll. wurden dann mit wss. Lsgg. der Alkalibromide, bzw. der HBr-haltigen Lsgg. der aliphat. Ammoniumbromide bei gewöhnlicher Temp. vermischt, wobei die Konzentration der Fll. so gewählt wurde, daß sich die Reaktionsprodd. schnell und in krystallinischer Form abscheiden konnten; außerdem war bei der B. der Verbb. ein Überschuß von H_2SeBr_6 und genügend viel HBr zugegen. Die Bromsalze sind bereits gegen verd. HBr recht empfindlich u. werden durch direktes Erhitzen mit der Mutterlauge, tropfenweisen Zusatz von verd. HBr und Krystallisation gereinigt. Die erhaltenen Krystalle lassen das Licht u. Mk. rot durchscheinen; sie sind wasserfrei und luftbeständig. Krystallographisch wurden die Präparate von H. LENK

unters. Sie sind nur in konz. HBr unzers. l., W. bewirkt weitgehende Zers. und B. farbloser, klarer Fll., die sich beim Eindampfen rot färben; ähnlich verhält sich verd. HBr; 96%ig. A. löst die aliphat. Derivate zu gelben Fll. auf, die durch W. sofort vollständig entfärbt werden.

Experimenteller Teil. Das gereinigte Selen wird zur Überführung in H_2SeBr_6 feinverteilt mit starker HBr überschichtet und unter Wasserkühlung mit ein wenig mehr als der ber. Menge Br versetzt. Die resultierende, meist mit dunkelroten Krystallen durchsetzte Fl. wird mit verd., die Krystallisation schnell lösender HBr versetzt und durch Glaswolle filtriert; sie stellte so eine klare, spezif. schwere Fl. dar, deren Gehalt in der früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 297; C. 1904. II. 1252) beschriebenen Weise festgestellt wurde. — *Ammoniumhexabromoselenat*, $(NH_4)_2SeBr_6$, rote, reguläre Oktaeder (vgl. MUTHMANN, SCHÄFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1008; NORRIS, Amer. Chem. Journ. 20. 490; LENHER, Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 555; C. 1893. II. 9; 1898. II. 279. 657). — *Kaliumhexabromoselenat*, K_2SeBr_6 , dunkelrote, reguläre Oktaeder mit untergeordneten Würfelflächen, leichter l. als die NH_4 -Verb. — *Rubidiumhexabromoselenat*, Rb_2SeBr_6 , rote, reguläre Oktaeder mit Würfelflächen, bedeutend schwerer l. als die NH_4 - und K-Verb. — *Caesiumhexabromoselenat*, Cs_2SeBr_6 , granatrote, reguläre Oktaeder, noch schwerer l. als die beschriebenen. — *Methylammoniumhexabromoselenat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_2SeBr_6$, oktaederähnliche, dunkelrote Krystalle mit abgerundeten Kanten und meist vertieften Flächen, häufig tafelig ausgebildet mit ungleich sechsseitigem Umriß; Doppelbrechung u. einachsiges Interferenzbild deuten auf hexagonale Rhomboedrie. — *Dimethylammoniumhexabromoselenat*, $[(CH_3)_2NH_2]_2SeBr_6$, rote Prismen; eine zweite Krystallabscheidung bestand z. T. aus orangeroten, matten und undurchsichtigen Prismen mit rauher Oberfläche, z. T. aus winzigen, den ersterwähnten adhärierenden, braunrot durchscheinenden Kryställchen. — *Trimethylammoniumhexabromoselenat*, $[(CH_3)_3NH]_2SeBr_6$, dunkelrote, sehr kleine leistenförmige Kryställchen von rhombischer (?) Form; auch Zugehörigkeit zum monoklinen System möglich. — *Äthylammoniumhexabromoselenat*, $[C_2H_5 \cdot NH_2]_2SeBr_6$, orangerote Blättchen mit hexagonalen oder trigonalen Umrissen. — *Diäthylammoniumhexabromoselenat*, $[(C_2H_5)_2NH]_2SeBr_6$, braunrote Nadeln u. Spieße von monoklinem Habitus. — *n-Propylammoniumhexabromoselenat*, $[C_3H_7 \cdot NH_2]_2SeBr_6$, rubinrote Täfelchen und Leisten von rhombischem Habitus. — *n-Butylammoniumhexabromoselenat*, orangerote Blättchen, ähnlich denen der n-Propyl-Verb. — *i-Butylammoniumhexabromoselenat*, $[C_4H_9 \cdot NH_2]_2SeBr_6$, rote, undeutlich sechsseitig umgrenzte Täfelchen. — *Äthylendiammoniumhexabromoselenat*, $[C_2H_4 \cdot N_2H_6]_2SeBr_6$, granatrote, kubisch erscheinende Kryställchen mit dreieckig abgestumpften Eckenpaaren; die schiefe Auslöschung der ziemlich stark doppelbrechenden Kryställchen verweist sie in das trikline System. — *Propylendiammoniumhexabromoselenat*, $[C_3H_7 \cdot N_2H_6]_2SeBr_6$, granatrote, tafelförmige Kryställchen von rhombischem Habitus. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 321–30. 26/2. 1912. [Nov. 1911.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

BUSCH.

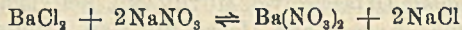
Geo. W. Morey, *Das Vorkommen von Argon im Handelssauerstoff aus flüssiger Luft*. Vf. hat im Sauerstoff, der aus flüssiger Luft hergestellt ist, 96,9% O, 2,8% Argon und 0,3% N nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 491. April.)

STEINHORST.

A. Gawalowski, *Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat*. Um chemisch reines $Na_2CO_3 + 10H_2O$ aus käuflicher Handelssoda zu erhalten, wird eine ca. 30%ig. Sodalg. mit frisch gefälltem $PbCO_3$ oder basischem Pb-Carbonat, $4PbCO_3 + Pb(OH)_2$, gekocht, die abdekantierte Lsg. nach dem Abkühlen mit $NaHCO_3$ versetzt, im luftverd. Raum eingedampft, auskrystallisiertes $KHCO_3 + NaHCO_3$ entfernt, die Mutterlauge eingedampft, die ersten Ausscheidungen entfernt, wieder

eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle in destilliertem W. gel., mit raffinierter Holzkohle behandelt, durch Platinwolle filtriert und eingedampft. Zur Darst. von NaHCO_3 wird das so erhaltene Na_2CO_3 in bekannter Weise verwendet. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 50. 63—64. 10/2.) BUSCH.

A. Coppadoro, *Das Gleichgewicht im ternären System: Bariumnitrat, Natriumnitrat und Wasser*. Übersicht über die Methoden namentlich zur technischen Darst. von Bariumnitrat. Die wichtigste ist die, die auf der doppelten Umsetzung von BaCl_2 u. NaNO_3 beruht. Dieser scheinbar einfache Prozeß bietet technisch besonders dann Schwierigkeiten, wenn es sich darum handelt, ein zur Überführung in Bariumsuperoxyd geeignetes Prod. zu erhalten. Das Studium der Rk.:



in wss. Lsg. erfordert die Unters. eines quinären Systemes, das sich wegen der stöchiometrischen Beziehung auf ein quaternäres reduziert. Von den ternären Teilsystemen ist nun das in der Überschrift genannte noch nicht studiert. Da ein Doppelsalz $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ existiert, so war vor allem auf die eventuelle B. eines analogen Barium-Natriumsalzes Rücksicht zu nehmen. Deshalb wurde die Löslichkeit des Bariumnitrats bei Ggw. wachsender Mengen von NaNO_3 und diejenige des NaNO_3 in Ggw. wachsender Mengen von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bei 0° untersucht. Die Löslichkeit wurde mit einem App. von PAWLEWSKI bestimmt. Die Zus. der festen Phase wurde mit Hilfe der sogenannten Restmethode von SCHREINEMAKERS ermittelt, wobei feuchter Bodenkörper analysiert u. die aus der Analyse der Lsg. her bekannte Quantität Mutterlauge in Abzug gebracht wird. In der Sättigungskurve des ternären Systems bei 0° existiert ein einziger multipler Punkt, d. h. eine einzige Lsg., die an beiden Salzen gesättigt ist, u. zwar mit 1,55% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und 41,30% NaNO_3 . Der Bodenkörper kann die Salze in jedem Verhältnis enthalten. Daraus kann man schließen, daß sie kein Doppelsalz miteinander bilden. Die Betrachtung des Diagrammes zeigt folgendes merkwürdige Verhalten der Lsgg. an. Wenn man zu der gesättigten Lsg. von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in W. (A) allmählich immer mehr von der Lsg. (B) (gesättigte NaNO_3 -Lsg.) fügt, so scheidet sich zunächst festes $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ab; darauf löst es sich wieder, und man erhält eine ungesättigte Lsg. Wenn man umgekehrt verfährt, d. h. wenn man zur Lsg. (B) wachsende Mengen von A fügt, so bleibt die Lsg. zunächst ungesättigt; später fällt festes $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ aus. Ausscheidung von NaNO_3 findet aber nicht statt. (Gazz. chim. ital. 42. I. 233—42. 2/4. 1912. [April 1911] Asti. Regio Istituto Tecnico.) BYK.

F. Goos, *Wellenlängennormalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. I. Teil von λ 4282 bis 5234*. Nach den Beschlüssen der internationalen Union für Sonnenforschung sollen im Anschluß an die internationalen Normalen zweiter Ordnung im Bogenspektrum des Eisens Normalen dritter Ordnung in Abständen von 5—10 Angströmeinheiten durch Interpolation mit Gittern bestimmt werden. Vf. verwendet, da ihm kein Konkavgitter zur Verfügung steht, ein Plangitter von 2 Zoll Breite mit 7000 Linien pro Zoll; es wurde nach LITROW mit Autokollimation montiert. Die Dispersion beträgt in der benutzten sechsten Ordnung etwa 0,36 mm pro A.-E. Der Eisenbogen wurde derart auf den Spalt projiziert, daß nur der mittlere Teil zur Benutzung gelangte. Als Lichtfilter zur Abblendung der höheren und niedrigeren Ordnungen dienten Gelatinefolien von WRATTEN u. WAINWRIGHT. Auf jeder Platte war ein Bereich von etwa 280 A.-E., d. h. durchschnittlich 10—11 Eisennormalen zweiter Ordnung scharf. Jede Spektralgegend wurde 7—8-mal aufgenommen, wobei die Wellenlängen in der Mitte der Platte gleichmäßig um etwa 35 A.-E. fortschreiten. Für das im Titel angegebene

Wellenlängegebiet wurden 37 Platten aufgenommen. Die Linien wurden in einem Meßmikroskop nach TÖPFER unter binokularer Betrachtung ausgemessen, was die Auffassung mit dem Auge wesentlich erleichtert. Zur Auswertung wurde eine quadratische Dispersionsformel benutzt u. die verbleibenden Differenzen graphisch ausgeglichen. Eine Tabelle enthält die Längen von 184 Linien, beruhend auf 1292 Einzelmessungen. Die Intensität der Linien, sowie der mittlere und wahrscheinliche Fehler werden ebenfalls tabelliert. Die Darstellung der Normalen ist gut; die Abweichungen betragen höchstens 0,004 A.-E. Die vorliegenden Messungen von KAYSER über Normalen dritter Ordnung zeigen indes auffällige systematische Differenzen gegenüber denen des Vfs. Er glaubt, durch Ausmessen KAYSERScher Spektrogramme gefunden zu haben, daß diese dadurch zu erklären sind, daß KAYSER zwischen verschiedenen Paaren von je zwei Normalen linear interpoliert und die Resultate dann gemittelt hat. Doch bleiben auch noch unter Berücksichtigung dieses Umstandes deutliche Abweichungen vorhanden, deren Beseitigung Vf. von dritter Seite hofft. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 1—12. April 1912. [20/12. 1911.] Hamburg. Physikal. Staatslaboratorium.)
Byk.

A. Pappadà, *Kolloidales Silber* (vgl. S. 984). Zu ergänzen ist: Vf. betrachtet die Koagulation als Wrkg. der Stöße der diffundierenden Ionen, welche den kinetischen Zustand der kolloidalen Partikel modifizieren, indem sie sie zu größeren Teilen vereinigen, die keine BROWNSche Bewegung mehr zeigen. Beim Stoße erfolgt Neutralisation durch die elektrische Ladung des Ions mit entgegengesetztem Vorzeichen, wie das auch sonst angenommen wird. Aber das Ion nimmt sogleich seinen geladenen Zustand wieder an, indem es die ihm zukommende Ladung aus der elektrischen Doppelschicht des kolloidalen, körnigen Aggregats entnimmt, so daß dieses wieder die den ursprünglichen kleinen Partikeln zukommende Ladung erhält. Er will damit im Gegensatz zu PERRIN erklären, warum OH das kolloidale Ag bei der Bereitung schützt und doch in der gleichen Konzentration nach der Dialyse koaguliert. An Reduktionswrkkg. des kolloidalen Ag werden angeführt: HgCl₂, wird zu HgCl, FeCl₃ zu FeCl₂, KMnO₄ zu MnSO₄ reduziert; KJ wird alkal. infolge Zers. des W. durch das entstandene K. KJ reagiert in verd. Lag. chemisch; in konz. koaguliert es, wie es KCl u. KBr schon in verd. Lag. tun. Eine Tabelle enthält ein Verzeichnis sämtlicher zur Koagulation benutzter Salze mit ihren Konzentrationen und der Beschreibung der erzielten koagulierenden oder chemischen Wrkg. (Gazz. chim. ital. 42. I. 263—74. 2/4. 1912. [11/8. 1911.] Cremona. Chem. Lab. des R. Istituto Tecnico.)
Byk.

W. E. Ruder, *Über die Löslichkeit von schmiedbarem Wolfram und Molybdän*. Um die Löslichkeit von Wolfram zu bestimmen, verwendet Vf. Scheiben von 18 mm Durchmesser und 2,5 mm Stärke. Die Oberfläche beträgt 650 qmm, das Gewicht 9—12 g. Wolfram ist in HCl jeder Stärke unl. Erst nach 175 Stdn. löst heiße HCl 0,5%. Konz. H₂SO₄ greift das Metall erst in der Wärme an, in 4 Stdn. werden bei 200° 0,62% (1,10% in 8 Stdn.) gel. NH₃ greift das Metall in keiner Weise an. In Königswasser werden während 215 Stdn. 0,31% gelöst. HF ist ebenfalls ohne Einfluß. Alkalilauge greift das Metall nicht an, dagegen löst es sich in einer Alkalischmelze in 40 Stdn. auf. In geschm. Alkalicarbonat ist das Metall teilweise l. (in 6 Stdn. lösen sich 32%). Eine gesättigte Lag. von NaOCl greift das Metall langsam an. Eine Mischung von H₂SO₄ u. CrO₃ bleibt ohne Einw. auf Wolfram, dagegen wird dasselbe von einem Gemisch aus HNO₃ u. HF unter B. des Oxyds gelöst. Schmale Streifen (30 × 9 × 0,4 mm) von 5,40 qmm Oberfläche Molybdän sind zur Best. des Löslichkeit benutzt worden. HCl (verd.) löst das Metall stärker auf

als konz. S. Bei 110° werden von verd. S. in 18 Stdn. 20,3% gel. H_2SO_4 (verd.) greift bei 110° das Molybdän nicht an, konz. S. bei 110° nur sehr wenig, erst bei $200\text{--}250^\circ$ tritt schnelle Lsg. ein. HNO_3 (konz.) löst das Metall allmählich unter B. von MoO_3 , welches sich auf der Oberfläche festsetzt u. eine weitere Einw. auf das Metall verhindert; verd. S. greift das Metall schneller an als konz. Königswasser löst Wolfram glatt auf, sehr schnell beim Erwärmen. HF greift das Metall auch in der Wärme nicht an. Alkalilauge greift nicht an, geschm. Alkalien lösen das Metall auf. Aus den angestellten Verss. ergibt sich, daß das Molybdän von SS. leichter angegriffen wird als das Wolfram. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 387 bis 389. April. [5/2.] Schenectady, N.-Y. General Electric Co., Research Lab.)
STEINHORST.

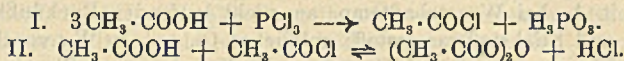
R. Gans, *Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen*. Nach einer theoretischen Unters. von MIE (Ann. d. Physik [4] 25. 377; C. 1908. I. 1257) konnte man aus der Farbe einer kolloidalen Goldlsg. auf die Teilchengröße schließen, und diese Überlegung wurde den diesbezüglichen Experimenten STEUBINGS zugrunde gelegt. Die MIEsche Theorie beruht jedoch auf der zunächst willkürlichen Annahme, daß die Teilchen Kugelform haben. Der Vf. erörtert theoretisch den allgemeineren Fall, daß die Teilchen als Ellipsoide vorzusetzen sind, und konnte so durch willkürliche Verfügung über die Achsenverhältnisse alle Formtypen von der Scheibe bis zum Stab einschließlich der Kugel selbst behandeln. Auf die Einzelheiten der mathematischen Ausführung kann im Referat nicht eingegangen werden. Das Resultat läßt sich dahin aussprechen, daß nach den Beobachtungen STEUBINGS die Teilchen in den Goldlsgg. nicht stark, aber doch merklich von der Kugelform abweichen müssen. (Ann. der Physik [4] 37. 881—900. 16/4. [15/1.] Straßburg.)
SACKUR.

N. Parravano und **P. de Cesaris**, *Die Arsenide des Zinns*. Die Übersicht über die Literatur zeigt, daß keine Einigkeit bezüglich der chemischen Individuen besteht, zu denen Sn u. As zusammentreten. Vf. stellen deshalb eine systematische Unters. nach den Methoden der thermischen Analyse und Mikrographie an. Das Schmelzdiagramm zerfällt in drei verschiedene Zustandsfelder. Die Mischungen, die jedem einzelnen derselben angehören, haben nach vollständigem Erstarren eine charakteristische Struktur. Die Legierungen mit $100\text{--}70,41\%$ Sn erstarren, indem sie zunächst Sn_3As_2 abscheiden, bis die Temp. auf 230° gesunken ist, wo sich ein Eutektikum ausscheidet, das praktisch aus reinem Sn besteht. Die Legierungen mit $70,41\text{--}61,34\%$ Sn beginnen unter Ausscheidung von SnAs zu erstarren, bis bei 578° Sn_3As_2 kristallisiert. Endlich scheiden die Legierungen mit weniger als $61,34\%$ Sn zunächst auch reines SnAs aus bis herunter zu 568° , wo ein Eutektikum liegt, das aus SnAs und einem anderen festen Individuum von noch nicht genau erkannter Zus. besteht. Die Existenz der Individuen SnAs und Sn_3As_2 wird durch die mikrographische Unters. bestätigt. Die Anätzung erfolgte mit verd. HNO_3 . Dagegen fehlen im Diagramm die von früheren Autoren angenommenen Verb.: Sn_2As , Sn_3As_4 , Sn_2As_3 . JOLIBOIS und DUPUIS nehmen neuerdings auch die Existenz von Sn_4As_3 an, das nach der Zus. dem Sn_3As_2 sehr nahe liegt. Doch halten Vf. das Individuum Sn_3As_2 für wahrscheinlicher. (Gazz. chim. ital. 42. I. 274—83. 2/4. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)
BYK.

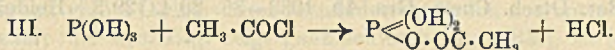
Organische Chemie.

Benjamin T. Brooks, *Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf organische Säuren. Monoacetylphosphorsäure*. Der Verlauf der Einw. von Phosphortrichlorid

auf *organische Säuren* wird von verschiedenen Autoren in verschiedener Weise gedeutet; in der Einleitung sind die verschiedenen Ansichten kritisch zusammengestellt. Nach dem Vf. verläuft die Rk. wie folgt:



Durch Einw. von Acetylchlorid auf die entstehende *Phosphorsäure* entsteht ein gemischtes Anhydrid von Phosphor- und Essigsäure:



Experimenteller Teil. *Einw. von Acetylchlorid auf Phosphorsäure.* Die B. von *Monoacetylphosphorsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{P} = \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \\ (\text{HO})_2 \end{array} \text{P}$, aus Acetylchlorid und $\text{P}(\text{OH})_3$ geht in einer Lsg. von Essigsäureanhydrid am vorteilhaftesten vor sich. 5 g $\text{P}(\text{OH})_3$ werden in 40 g Essigsäureanhydrid gelöst und nach der Zugabe von 10 g Acetylchlorid 20 Minuten auf 50° erwärmt. Durch Waschen mit trockenem Ä. erhält man die Substanz analysenrein. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf $\text{P}(\text{OH})_3$ ohne Zusatz von Acetylchlorid entstehen teerartige, nicht näher untersuchte Prodd. Durch *Einw. von PCl_5 auf Essigsäure* (Gleichung I.) entsteht in der Hauptsache *Phosphorsäure* u. *Acetylchlorid*, was experimentell bestätigt ist. P_2O_5 entsteht nicht. Die B. von *Essigsäureanhydrid* verläuft analog Gleichung II. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 492—99. April. [22/1.] Göttingen. Lab. für allgem. Chemie der Univ.)
STEINHORST.

Th. Curtius und August Bockmühl, *Azidomethylurethan aus Azidoessigsäure.* Folgende Angaben bilden die Ergänzung der Unterss. von CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 344; C. 1908. I. 813) über das Hydrazid und Azid der Azidoessigsäure. Zur Isolierung von Hydraziden, die sich beim völligen Verjagen des überschüssigen Hydrazinhydrats im Exsiccator unter Gasentw. allmählich zersetzen, sind ihre Kondensationsprodd. mit Aceton geeignet, aus denen der Acetonrest leicht verdrängt werden kann. Zur Darst. der Acetonverb. läßt man das sirupöse Hydrazid nur so lange im Vakuum stehen, bis es sich zu zers. beginnt, und versetzt dann mit Aceton, wobei noch vorhandenes Hydrazinhydrat in leicht zu entfernendes Bisdimethylazimethylen verwandelt wird. — *Acetonazidoacethydrasid*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}_5 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, B. aus Azidoacethydrasid und Aceton; weiße Nadelchen, aus wenig h. Aceton, F. 114° ; bildet bei langsamem Verdunsten der Lsg. in Aceton Prismen; ll. in A., Aceton, weniger l. in Ä., W. — *p-Methylbenzalazidoacethydrasid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_5 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, B. aus obiger Acetonverb. mit p-Toluylaldehyd; weiße Nadeln, aus A., F. 157° ; ll. in Ä., Bzl., w. A. — *Acetophenonazidoacethydrasid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_5 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, B. aus Azidoacethydrasid mit Acetophenon bei gelindem Erwärmen; weiße Nadeln, aus A., F. 162° ; zwl. in A., wl. in Ä., W.; verpufft bei raschem Erhitzen in der Flamme. — *Benzoylazidoacethydrasid*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, B. aus der Acetonverb. in W. mit NaHCO_3 im Überschuß und Benzoylchlorid; weiße Nadeln, aus A., F. 145° ; ll. in A., Ä., wl. in W. — *Azidoacethydrasidchlorhydrat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_5\cdot\text{HCl} = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, B. aus der Acetonverb. in Aceton + Ä. beim Einleiten von HCl-Gas unter Eiskühlung; weiße, strahlig-krystallinische M., beim Verreiben mit Ä., wl. in k. W. — *Azidoessigsäure*, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, B. aus Benzalazidoessigsäurehydrazid durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 beim Erhitzen; farblose Fl., Kp.₁₂ 116° ; erstarrt im Kältegemisch zu einer strahlig-krystallinischen M., schm. bei Zimmertemp. (vgl. FORSTER, FIERZ, Journ. Chem. Soc. London 93. 76; C. 1908. I. 937); riecht

ähnlich der Buttersäure. Diammoniumsalz, $C_2H_2O_2N_8 \cdot N_2H_5$: B. mit Hydrazinhydrat beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 ; farblose Nadeln, aus h. A., F. 111°. — *Azidomethylurethan*, $C_4H_8O_2N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, B. aus Azidoessigsäureazid in Ä. mit A. bei Wasserbadtemp. am nicht laufenden Rückflußkühler unter Entw. von N und Stickstoffwasserstoff; gelbliches Öl, unl. in W., von kaum wahrnehmbarem, nicht unangenehmem Geruch und schwach saurer Rk.; brennt an der Flamme ruhig ab; zers. sich bei der Dest. unter Gasentw. Gibt beim Überschichten mit W. und Zufügen von Ammoniak und $AgNO_3$ -Lsg. explosives Stickstoffsilber. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1033—36. 20/4. [29/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Th. Curtius und Hans Franzen, *Über das Hydrazid und Azid der α - und β -Azidopropionsäure*. α -Azidopropionsäureäthylester, $C_6H_8O_2N_3$, B. nach FORSTER u. FIERZ (Journ. Chem. Soc. London 93. 672; C. 1908. I. 2019) oder aus α -Chlorpropionsäureäthylester in absol. A. mit Natriumazid in W. bei Siedetemp.; Kp_{11} 59°. Gibt beim Eindunsten mit Hydrazinhydrat unter heftiger Wärmeentw. das sirupöse α -Azidopropionsäurehydrazid, $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, das in Form seiner *Acetonverb.*, $C_6H_{11}ON_5 = CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ (vgl. die voranstehende Abhandlung), isoliert wurde; letztere bildet farblose Blättchen, aus h. absol. Ä., F. 70°; ll. in k. Aceton oder A., weniger l. in Ä., W. — *Benzal- α -azidopropionsäurehydrazid*, $C_{10}H_{11}ON_5 = CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, B. aus der Acetonverb. in verd. wss. Lsg. mit Benzaldehyd; farblose Nadeln, aus h. A., F. 92°; ll. in A., Bzl., Chlf., etwas schwerer in Ä.; wl. in k., ll. in sd. W.; beim Kochen mit W. findet keine Zers. statt. — α -Azidopropionsäurehydrazidchlorhydrat, $C_3H_7ON_5 \cdot HCl = CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$, B. aus Aceton- α -azidopropionsäurehydrazid in Ä. beim Einleiten von HCl-Gas; Nadeln, F. 107° (Zers.); sl. in W., etwas schwerer in A., unl. in Ä., Bzl., fällt aus A. + Ä. aus; gibt mit Benzaldehyd oben beschriebene Benzalverb. vom F. 92°; ist nur wenig hygroskopisch. — α -Azidopropionsäureazid, $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot N_3$, B. aus Aceton- α -azidopropionsäurehydrazid in $\frac{1}{2}$ -n. HCl und Ä. mit einer konz. Lsg. von $NaNO_2$; gelbes Öl, aus Ä., riecht stechend; ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv; die äth. Lsg. gibt mit Anilin in der Kälte ohne Gasentw. einen farblosen Nd. Gibt in Ä. mit absol. A. bei Siedetemp. unter Entw. von N α -Azidoäthylurethan, $C_5H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot CHN_3 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$; ziemlich dunkel gefärbtes Öl, aus A. im Vakuum, sd. bei 15 mm und 100° nur unter starker Zers.; wl. in k. W., ll. in w.; hat nicht den unangenehmen Geruch und die hochgradig explosiven Eigenschaften des Azids; beginnt nach einiger Zeit beim Stehen im Vakuumexsiccator unter Gasentw. *Äthylidendiurethan*, $(C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$, abzusetzen (vgl. auch CURTIUS, S. 1761).

β -Azidopropionsäureäthylester: Beim Fraktionieren des nach FORSTER, FIERZ (l. c.) aus β -Jodpropionsäureäthylester erhaltenen Azidoesters, Kp_{13} 75,5°, bleibt ein hochsd. Öl zurück, das seine Entstehung einer noch nicht aufgeklärten Nebenreaktion verdankt; beim Kochen des β -Jodpropionesters mit Stickstoffnatrium entweicht nämlich auch N, und im Kühler setzt sich *Stickstoffammonium*, $N_3 \cdot NH_4$, ab. Eine analoge Erscheinung beobachtet man auch bei der Einw. von Stickstoffnatrium auf Brombernsteinsäureester (vgl. CURTIUS, HARTMANN, S. 1758), nicht aber bei der Einw. von Stickstoffnatrium auf α -Brompropionsäureester oder γ -Chlorbuttersäureester (vgl. CURTIUS, GIULINI, S. 1757). — β -Azidopropionsäurehydrazid, B. aus β -Azidopropionsäureäthylester und Hydrazinhydrat erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade; wasserheller, dicker Sirup, ll. in A. und W. — *Aceton- β -azidopropionsäurehydrazid*, $C_6H_{11}ON_5 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, farblose Blätter, F. 73°; sl. in Aceton, A., weniger in Ä., k. W. — *Benzal- β -azidopropionsäurehydrazid*, $C_{10}H_{11}ON_5 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln,

aus A., F. 117° unter schwacher Bräunung; zll. in Ä., h. W., weniger in A. — β -Azidopropionsäurehydrazidchlorhydrat, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2, HCl$, strahlig-krySTALLINISCHE M., bei Behandlung mit Ä., ist äußerst hygroskopisch. — β -Azidopropionsäureazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, gelbes Öl von stechendem Geruch, ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv. — β -Azidopropionsäureanilid, B. aus dem Azid mit 10%ig. äth. Anilinsg.; weiße Krystalle, wird beim Erhitzen dunkel, F. 189°, färbt sich an der Luft rötlich; ll. in h. W., A. — β -Azidoäthylurethan, $C_6H_{10}O_2N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B., wie auch die vorhergehenden Verbb., wie die α -Verb.; schwach gelbes Öl, sd. unter vermindertem Druck nur unter völliger Zers.; riecht angenehm; die wss. Lsg. zeigt ganz schwach saure Rk.; ist nicht explosiv, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; ll. in w. W., Ä., schwerer in k. W.; zeigt im Gegensatz zur α -Verb. auch bei langem Aufbewahren keine Veränderung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1037—44. 20/4. [29/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

Th. Curtius und Wilhelm Giuliani, *Über das Hydrazid und Azid der γ -Azidobuttersäure*. γ -Azidobuttersäureäthylester, $C_6H_{11}O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B. aus γ -Chlorbuttersäureäthylester vom Kp. 183—184° (gewonnen nach GABRIEL, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1771, und HENRY, C. r. d. l'Acad. des sciences 101. 1160) beim längeren Kochen mit Natriumazid in wss.-alkoh. Lsg.; Kp.₂₂ 102—104°; farblose Fl. von ähnlichem Geruch wie die entsprechende Chlorverb.; mischbar mit A., Ä., Bzl. und anderen Lösungsmitteln, swl. in W.; verbrennt lebhaft auf dem Spatel ohne Detonation. Die von EBLER mit dem großen PULFRICHschen Refraktometer ausgeführte spektroskopische Unters. lieferte folgendes Ergebnis: $D^{17.7}_D$ 1,0590; $n_{H_\alpha}^{17.7} = 1,44030$; $n_D^{17.7} = 1,44271$; $n_{H_\beta}^{17.7} = 1,44897$; $n_{H_\gamma}^{17.7} = 1,45403$; die daraus berechnete Mol.-Refraktionen vgl. im Original. — γ -Azidobuttersäure, $C_4H_7O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, B. aus seinem Na-Salz mit verd. H_2SO_4 ; wasserhelle Fl., Kp.₁₁ 135°; erstarrt unter 0°, ll. in A., Ä., wl. in W. $C_4H_7O_2N_3 \cdot Na$, B. aus dem Äthylester mit etwas weniger als der berechneten Menge 20%ig. NaOH unter gelindem Erwärmen; weißes, krySTALLINISCHES Pulver, aus verd. A., bräunt sich gegen 203°, erweicht bei 205° unter Gasentw.; ll. in W. $C_4H_7O_2N_3 \cdot Ag$, weißer Nd. — Aceton- γ -azidobuttersäurehydrazid, $C_7H_{13}ON_5 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, B. aus dem γ -Azidobuttersäureäthylester mit Hydrazinhydrat bei vorsichtigem Erhitzen auf freier Flamme und Behandlung mit Aceton (vgl. die vorstehenden Referate); weiße, strahlig-krySTALLINISCHE M., aus Ä., F. 32,5°; ll. in A., Ä., etwas schwerer in W. — Gibt mit Benzaldehyd in W. und etwas Essigsäure Benzal- γ -azidobuttersäurehydrazid, $C_{11}H_{13}ON_5 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; Blättchen, aus A. + Eisstückchen, F. 47°. — *o*-Oxybenzal- γ -azidobuttersäurehydrazid, B. in analoger Weise mit Salicylaldehyd in wss. Lsg. und etwas verd. H_2SO_4 ; Nadelchen, aus verd. A., F. 105,5°; ll. in A., etwas l. in W. — γ -Azidobuttersäurehydrazidchlorhydrat, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2, HCl$, B. aus der Acetonverb. in Ä. mit HCl-Gas unter Wasserkühlung. Gibt in wenig W. mit Ä. und einer konz., wss. Lsg. von $NaNO_3$ und etwas verd. H_2SO_4 unter Kühlung γ -Azidobuttersäureazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$; schwach gelbliches Öl von stark explosiven Eigenschaften. — γ -Azidopropylurethan, $C_6H_{11}O_2N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B. aus γ -Azidobuttersäureazid in Ä. mit absol. A. bei Siedetemp.; oft beginnt die Entw. des N schon durch Einw. von A. auf die k. äth. Lsg.; minimale, in dem zur Zers. verwandten A. vorhandene Mengen von Kupfervitriol scheinen die Abspaltung von N zu begünstigen; gelbes Öl, verändert sich nicht beim Aufbewahren; sd. auch unter vermindertem Druck nicht unzers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1045—50. 20/4. [29/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

Th. Curtius und Friedrich Hartmann, *Über das Hydrazid und Azid der Azidobornsteinsäure. Azidobornsteinsäurediäthylester*, $C_8H_{13}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B. aus Brombornsteinsäureester in A. beim Kochen mit Natriumazid in W. bei Ggw. von etwas Palladiummoor, wobei sich nebenbei N u. freier Stickstoffwasserstoff, bzw. Stickstoffammonium entwickelte (vgl. CURTIUS, FRANZEN, S. 1756); wasserhelle Fl., $Kp_{0,01}$ 90–92°; beim Fraktionieren im Vakuum hinterbleibt ein dickes, dunkles Öl, das sich bei höherem Erhitzen unter Gasentw. zers.; beim Erhitzen auf dem Spatel brennt der Ester lebhaft ab; krystallisiert beim Abkühlen in fl. Luft, schm. aber wieder bei noch tieferer Temp. Wird durch NaOH in Stickstoffwasserstoff und Fumarsäure gespalten; die freie Azidobornsteinsäure läßt sich aber wahrscheinlich analog der β -Azidopropionsäure (vgl. CURTIUS, S. 1759) aus ihrem Hydrazid oder dessen Acetonverb. durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 gewinnen. — *Azidobornsteinsäurehydrazid*, $C_4H_5O_2N_7 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, B. aus Azidobornsteinsäureester in A. mit Hydrazinhydrat unter Eiskühlung; farblose Nadelchen, beim Lösen von 1 g des Rohprod. in 6 ccm k. W. + 54 ccm A., F. 122°; ll. in k. W., schwerer in A., wl. in Ä.; ist äußerst empfindlich beim Aufbewahren, sowohl trocken wie in Lsg.; wird durch Kochen mit W. sehr leicht unter Abspaltung von Hydrazin zers., die wss. Lsg. gibt dann mit Benzaldehyd Benzaldazin und eine in Ä. wl. Benzalverb. vom F. 231°, die nicht mit der Benzalverb. des Hydrazids (s. u.) identisch ist; schließlich erhält man beim Kochen mit W. azidobornsteinsaures Diammonium.

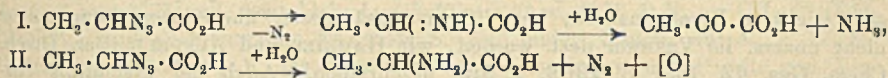
Acetonazidobornsteinsäurehydrazid, $C_{10}H_{17}O_2N_7 = (CH_3)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ (vgl. CURTIUS, BOCKMÜHL, S. 1755), farbloses Krystallpulver, aus Aceton + h. W., F. 182,5°; l. in w. W. ohne Zers.; l. in h. Aceton, A., wl. in Ä. — Schon Formaldehyd verdrängt in wss. Lsg. das Acton unter B. der *Formalverbindung*, F. 173°. — *Benzalazidobornsteinsäurehydrazid*, $C_{18}H_{17}O_2N_7 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, weißes Pulver, F. 169°; unl. in Ä., l. in h. A. — *o-Oxybenzalazidobornsteinsäurehydrazid*, $C_{18}H_{17}O_4N_7$, gelbliche Schuppen, aus Weingeist, F. 204°. — *Tetraacetylazidobornsteinsäurehydrazid*, B. aus der Acetonverb. in h. Essigsäureanhydrid; weiße Flocken, aus A. + Ä., F. 174°. — *Azidobornsteinsäurehydrazidichlorhydrat*, $C_4H_{11}O_2N_7Cl_2$, B. aus der konz. wss. Lsg. des Hydrazids oder besser der Acetonverb. mit alkoh. HCl; farbloses, krystallinisches Pulver, F. 123°; ist äußerst hygroskopisch. — *Azidobornsteinsäureazid*, $N_3 \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$, B. aus Acetonazidobornsteinsäurehydrazid in 18,5%ig. HCl, Zusatz von konz. HCl und Ä. mit $NaNO_2$ in wenig W. unter sehr starker Kühlung; gelbes, stechend riechendes Öl; besitzt furchtbar explosive Eigenschaften, schon beim Berühren oder Eintrocknen der Lsgg. — *Azidobornsteinsäureanilid*, $C_{16}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, B. aus dem Azid in Ä. mit Anilin, wobei starker Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auftritt; farblose Nadelchen, aus h., verd. A., F. 175°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — *Azidobornsteinsäure-p-toluidid*, $C_{18}H_{19}O_2N_5$, farblose Nadeln, aus 95%ig. A., F. 201°. — *Azidoäthylendiurethan*, $C_9H_{16}O_4N_6 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot NH \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, B. aus Azidobornsteinsäureazid mit absol. A. bei Siedetemp.; dunkelgelbes Öl, aus W. + Ä.; zers. sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines krystallinischen Prod., offenbar in ähnlicher Weise wie das α -Azidoäthylurethan aus α -Azidopropionsäureazid (CURTIUS, FRANZEN, S. 1756 und das folgende Referat). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1050–56. 20/4. [29/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Th. Curtius, *Hydrolytische Spaltungen in den Azidosäuren, Azidosäureaziden und Azidourethanen (Bildung von Azidoalkylaminbasen)*. Vf. gibt zunächst eine zusammenfassende Darst. der *Hydrolyse organischer Azidoverbindungen*, deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind. — Die Beobachtung von CURTIUS,

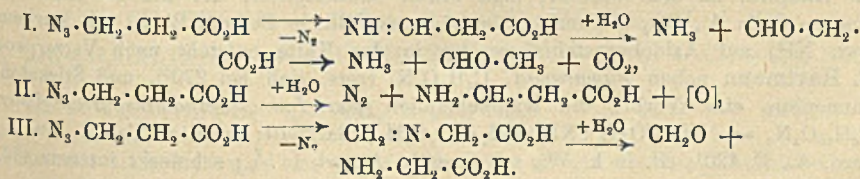
DARAPSKY (Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 428; C. 1901. II. 212), daß bei der Einw. von SS. auf Benzylazid, $R \cdot CH_2 \cdot N_3$, und Benzhydrylazid, $R_2 : CH \cdot N_3$, sich an den unter Stickstoffentw. entstandenen Rest des Azids, $R \cdot CH_2 \cdot N <$, bezw. $R_2 > CH \cdot N <$ 2 Atome H anlagern unter B. primärer Aminbasen, wobei, da die Addition ohne jedes Reduktionsmittel erfolgt, 1 Mol. W. die beiden Atome H liefern muß, u. der Verbleib des aus diesem W. stammenden O läßt sich zweifellos dadurch erklären, daß das freiwerdende O-Atom zu einer sekundären Oxydationsrk. benutzt wird, indem z. B. der bei der Hydrolyse des Benzylazids nach einer anderen Rk. gebildete Benzaldehyd zur Benzoesäure oder der aus dem gleichfalls entstehenden Methylenanilin durch Hydrolyse hervorgehende Formaldehyd zur Ameisensäure oxydiert wird. Letzteres ist in der Tat der Fall, indem es (nach einer Privatmitteilung von DARAPSKY) gelungen ist, bei der Zers. des Benzylazids durch Kochen mit H_2SO_4 die B. von Ameisensäure nachzuweisen. Auch das früher in dem bei der Hydrolyse der Benzylazide durch SS. erhaltenen N stets nachgewiesene CO kann sehr wohl aus Ameisensäure unter Einfluß der starken Mineralsäure entstanden sein. Eine Bestätigung dieser Vermutung über den Verbrauch des Sauerstoffs zu oxydativen Nebenrkk. bietet die weiter unten beschriebene Hydrolyse des β -Azidoäthylamins, bei der die B. von Glykokoll, entstanden durch Oxydation von Glycinaldehyd, nachgewiesen werden konnte. — In vorliegender Arbeit werden die hydrolytischen Veränderungen der Azidogruppe in den Azidosäuren u. die Hydrolyse der Urethane aus den Azidosäureaziden eingehend untersucht (vgl. die vorstehenden Referate).

Hydrolyse der α -Azidopropionsäure, $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO_2H$. Man erhält die S. leicht aus Aceton- α -azidopropionsäurehydrazid mit verd. H_2SO_4 (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 4 Vol. W.) bei Siedetemp.; Kp_{20} 121,5°. Die Einw. von verd. H_2SO_4 (1 : 4) und konz. HCl bei Siedetemp. verlief hauptsächlich im Sinne der Rk. I.:



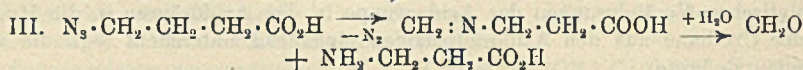
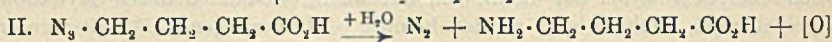
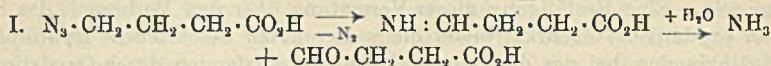
indem dabei *Brenztraubensäure*, die als *Phenylhydrazon*, $C_6H_{10}O_3N_2$ (Nadeln, aus W., F. 192°) isoliert wurde, und außerdem Stickstoff und NH_3 entstand. Beim Einkochen der α -Azidopropionsäure mit HCl lassen sich im Rückstand [nach der Behandlung mit alkoh. HCl im Sinne von Rk. II. auch kleine Mengen von α -Alanin durch die Diazodijodesterreaktion (CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 396) nachweisen. — Bei der Dest. der α -Azidopropionsäure mit KOH (1 : 10) wurde die B. von NH_3 , N, geringen Mengen N_3H und einer Verb., die mit essigsäurem Phenylhydrazin einen gelben Körper vom F. 95°, l. in KOH mit tiefgelber Farbe, gab, beobachtet (vgl. auch FORSTER, FIERZ, Journ. Chem. Soc. London 93. 672; C. 1908. I. 2019).

Hydrolyse der β -Azidopropionsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; die freie S. kann man aus dem β -Azidopropionsäurehydrazid, bezw. dessen Acetonverb. durch kurzes Digerieren mit verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Aceton u. Hydrazinsulfat erhalten u. bildet ein stark saures, gelbliches Öl von ranzigem Geruch. Nach Analogie mit der Zers. des Benzylazids waren bei reingischer Einw. von SS. folgende 3 Rkk. zu erwarten:



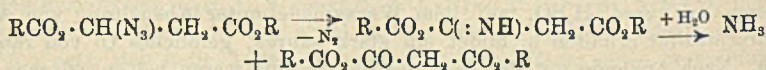
Rk. I. schien, wie bei der α -Säure mit Vorliebe einzutreten, was man an dem Auftreten von CO_2 und Acetaldehyd leicht feststellen kann. β -Alanin läßt sich nach der Diazodijodesterrk. bekanntlich nicht nachweisen (vgl. CURTIUS, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1263; C. 1904. I. 1333), wohl aber zeigte das in geringer Menge vorhandene Glykokoll diese Rk. durch den charakteristischen Geruch nach Diazoessigester. — Beim Kochen des β -Azidopropionsäureesters mit konz. HCl , wobei der Ester unter Entw. von N mit citronengelber Farbe in Lösung, und Dest. der mit W. verd. Fl. gaben die ersten Fraktionen mit essigsäurem Phenylhydrazin ein gelbbraunes Prod., das bei 65° zu sintern beginnt u. bei 100° sehr unscharf schm.; ll. in A. , $\ddot{\text{A.}}$, Aceton, wl. in W. — Bei der Spaltung mit KOH bei Siedetemp. wurde $\text{B. von N}_2, \text{NH}_3$ und N_3H beobachtet.

Hydrolyse der γ -Azidobuttersäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; verd. Alkalien spalten beim Kochen so gut wie keinen N_3H ab, bei größerer Konzentration tritt Entw. von N_2 u. NH_3 ein. Bei der Einw. stärkerer Mineralsäuren bei Siedetemp. auf den Äthylester wird unter Entw. von N_2 und NH_3 Rk. I. bevorzugt; die salz-



säure Lsg. gab mit salzsaurem Phenylhydrazin u. Natriumacetat einen gelbbraunen Nd.; färbt sich bei 80 – 90° dunkel, schm. bei 95 – 100° , also ähnlich wie das aus β -Azidopropionsäureester (s. o.) erhaltene Prod. Der nach Rk. I. in reichlicher Menge entstehende Halbaldehyd der Bernsteinsäure (β -Aldehydopropionsäure) ließ sich leicht in Bernsteinsäure, bezw. Bernsteinsäureester überführen, konnte aber nicht unzers. im Vakuum dest. werden, wie HARRIES und ALEFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 163; C. 1909. I. 519) beschreiben. Auch der gleichfalls entstehende Ester der Aldehydopropionsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, schäumte beim Erhitzen unter 14 mm Druck stark auf, worauf dann zwischen 105 – 110° bei 17 mm Bernsteinsäurediäthylester (Kp. 218°) überging, bei höherer Temp. ein gelb gefärbtes Öl von dem intensiven Geruch der Aldehydverb. — Die Rk. I. stellt einen Übergang von Buttersäure in Bernsteinsäure dar, der in seinem letzten Ende in der Umwandlung einer Methyl- in eine Carboxylgruppe besteht. Auch γ -Aminobuttersäure und β -Alanin scheinen nach den Rkk. II. und III. in nicht unbedeutlichen Mengen zu entstehen, sind aber noch nicht isoliert worden.

Hydrolyse der Azidobernsteinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{N}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Verd. Mineralsäuren spalten aus Azidobernsteinsäureester so gut wie gar keinen N_3H ab, stärkere Mineralsäuren wirken unter Entw. von N_2 ein, wobei, wie in den vorhergehenden Fällen, die erste Rk.:



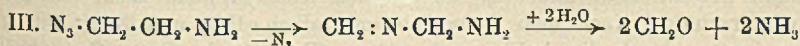
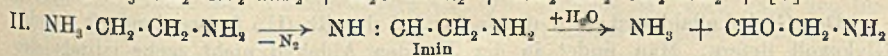
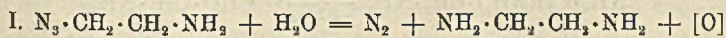
die Hauptrk. zu sein scheint; man erhält *Oxalessigester*, der bei der Einw. der starken S. in A. , CO_2 u. Brenztraubensäure zerfällt. — Bei der Einw. von starkem, wss. NH_3 auf Azidobernsteinsäureester in der Kälte entsteht nach Verss. von F. Hartmann neben *Fumaramid*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (zers. sich bei 270°), und Stickstoffammonium eine Verb., die wahrscheinlich den *Iminosuccinaminsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, darstellt; farblose Tafeln, aus h., verd. A. , F. 120° ; zll. in k. W. , schwerer in A. , wl. in $\ddot{\text{A.}}$; schmeckt intensiv süß,

entfärbt KMnO_4 in Soda; spaltet mit verd. Alkalien leicht A. u. 2 Mol. Ammoniak ab; gibt beim Erwärmen mit 10% ig. H_2SO_4 Ammoniumsalz und Oxalessigsäure, bezw. deren Spaltungsprodd., CO_2 und Brenztraubensäure. Der Iminosuccinaminsäureester ist vielleicht identisch mit dem von MAMERT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 66; C. 97. I. 364) als Stereoisomeres des Aminofumarsäureesters beschriebenen Prod. vom F. 118,5°.

Azidomethylurethan, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Spaltet nach Verss. von A. Bockmühl schon beim Kochen mit reinem W. die Azidogruppe vollständig ab unter B. von N_3H und, anscheinend, von *Oxymethylurethan*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$; weiße Nadelchen, aus Bzl., F. 64°; sll. in W., absol. A.; gibt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 CO_2 u. Formaldehyd. Ist jedenfalls nicht identisch mit dem früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 226; C. 95. II. 819) durch Kochen von Glykolsäureazid mit A. gewonnenen Urethan vom F. 189°, das wahrscheinlich Allophansäureester gewesen sein dürfte. — *Glykolsäurehydrazid*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, B. aus Glykolsäureester mit Hydrazinhydrat, wobei Erwärmung eintritt; F. 93°. — $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, HCl: Kryställchen vom F. 155°. — *Glykolsäureazid*, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, wird von A. beim Erwärmen nur sehr allmählich unter Entw. von N_2 u. CO_2 zers. — Azidomethylurethan gibt mit verd. H_2SO_4 schon in der Kälte Formaldehyd neben NH_3 u. N_3H .

Hydrolyse des α -Azidoäthylurethans, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Beim Kochen von α -Azidoäthylurethan mit W. wird allmählich aller N_3H abgespalten, ohne daß gleichzeitig NH_3 oder CO_2 entstehen. Mit verd. Mineralsäuren (verd. H_2SO_4 , 1:8), desgl. beim Kochen mit Barytwasser erhält man unter vollständiger Hydrolyse Acetaldehyd, NH_3 , CO_2 und A., also die Spaltprodd. des erwarteten α -Oxyäthylurethans. — Beim Aufbewahren erleidet α -Azidoäthylurethan, zweifellos unter der Einw. von etwas Feuchtigkeit, allmählich eine Spaltung, bei welcher sich unter Austritt von N_3H und Acetaldehyd *Äthylidenurethan*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (vgl. auch CURTIUS, FRANZEN, S. 1756) bildet; Nadeln, aus Ä., F. 125 bis 126°; Kp_{20} 170—178°; F. des Destillates nach dem Erstarren 124°; die wss. Lsg. reagiert schwach sauer; sll. in A., Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chlf., schwerer in Ä., Lg., Bzl., Toluol, ll. in CCl_4 ; gibt beim Destillieren mit ganz verd. H_2SO_4 Acetaldehyd und geringe Mengen gewöhnlichen Urethans, welch letzteres ziemlich beständig gegen SS. ist. Äthylidendiurethan gibt bei der Spaltung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Paraldehyd.

Hydrolyse des β -Azidoäthylurethans, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Das β -Azidoäthylurethan (und ebenso das γ -Azidopropylurethan) verhält sich bei der Hydrolyse anders als das vorhergehend beschriebene. Man erhält hier beim Kochen mit Barytwasser unter Abscheidung von BaCO_3 das β -Azidoäthylamin, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$; das Chlorhydrat, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$, HCl, schm. zwischen 90 u. 95° (vgl. FORSTER, NEWMAN, Journ. Chem. Soc. London 99. 1279; C. 1911. II. 527); ist sehr hygroskopisch, l. in wenig W. Das β -Azidoäthylamin wird beim Kochen mit Barytwasser, auch bei kurzem Kochen mit HCl, nicht wesentlich verändert. Die freie Base, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$, erhält man aus dem Chlorhydrat in Ä. mit KOH; $\text{Kp}_{16,5}$ 47°; bildet eine farblose Fl. von stark basischem Geruch, zieht an der Luft CO_2 an, reagiert in wss. Lsg. noch in großer Verd. stark alkal. Das Pikrat bildet flüssiggelbe Nadeln, ll. in A. — Durch anhaltendes



Kochen mit konz. HCl wird das β -Azidoäthylamin ebenso wie das β -Azidourethan

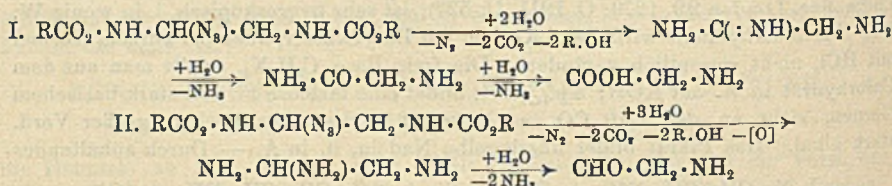
selbst zersetzt unter B. von *Aminoacetaldehyd*, *Äthylendiamin*, *Glykokoll*, N_3 , NH_3 und CO_2 . Die B. von Äthylendiamin erfolgt nach Gleichung (I.), von NH_3 und Aminoacetaldehyd nach (II.); letzterer wird durch den nach (I.) freigewordenen O zu Glykokoll oxydiert. Auch die Rk. (III.) könnte noch eintreten; der danach entstehende Formaldehyd kann also bequem wieder O unter B. von Ameisensäure aufnehmen, wodurch sich das Auftreten des in dem erhaltenen Gasgemisch vorkommenden CO erklärt (vgl. auch die Einleitung).

Hydrolyse des γ -Azidopropylurethans, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$ (nach Verss. von Wilhelm Giulini). Bei der Spaltung mit $Ba(OH)_2$ bei Wasserbadtemp. entsteht γ -Azidopropylamin, $C_3 H_8 N_4 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; $K_p.22$ 64° ; farblose Fl., raucht an der Luft, zieht begierig CO_2 an, ist mit W., A., Ä. mischbar; gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Nd., mit Cadmiumkaliumjodid eine weiße, sich als farbloses Öl absetzende Trübung. Die von EBLER mit dem großen PULFRICH'schen Refraktometer ausgeführte spektroskopische Unters. hatte folgendes Ergebnis: $D_{17.5}^{17.5}$, 1,0159; $n_{H\alpha}^{17.7} = 1,46138$; $n_D^{17.7} = 1,46423$; $n_{H\beta}^{17.7} = 1,47166$; $n_{H\gamma}^{17.7} = 1,47759$. Die gefundenen Refraktions-(bezw. Dispersions-)äquivalente der Azidogruppe (N_3) stimmen sehr genau überein mit den für die gleiche Gruppe beim γ -Azidobuttersäureester (vgl. CURTIUS, GIULINI, S. 1757, und das Original) ermittelten Werten. $C_3 H_8 N_4, HCl$: radialfaserige, krystallinische, äußerst hygroskopische M. Pikrat $C_3 H_8 N_4, C_6 H_5 O_7 N_3$: goldgelbe, prismatische Krystalle, aus A., F. 96° ; ll. in A.; verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr. — Die Hydrolyse des γ -Azidopropylamins durch konz. HCl im CO_2 -Strom bei Siedetemp. verläuft ganz analog wie beim β -Azidoäthylurethan. Es entsteht in der Hauptsache nach der Rk.:



Trimethylendiamin, $C_3 H_{10} N_2$; $C_3 H_{10} N_2, 2HCl$: farblose Prismen, aus A., F. 112° . — Eine Unters. des bei der Zers. des γ -Azidopropylamins mit HCl erhaltenen N auf eventuelle Beimengungen von O, Stickoxydul und CO ergab nur die Ggw. von CO.

Hydrolyse des Azidoäthylendiurethans, $C_2 H_5 CO_2 \cdot NH \cdot CH(N_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$. Dieses Urethan zeigt, wie HARMANN fand, in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit dem α -Azidoäthylurethan. Wie dieses erleidet das dunkelgelbe Öl beim Aufbewahren eine Zers. unter Abscheidung einer krystallisierenden Substanz: farblose Nadelchen, aus Bzl. + Lg., F. $60-65^\circ$, verflüchtigen sich zum Teil schon im Vakuumexsiccator. Ist vielleicht als ein unsymm. *Äthantriurethan*, $C_2 H_5 CO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 C_2 H_5)_2$, aufzufassen. — Das Azidoäthylendiurethan spaltet beim Kochen mit verd. SS. und Alkalien sehr leicht $N_3 H$ ab. Konz. Mineralsäuren entwickeln aus dem Urethan N_2 , wobei die Rkk. I. und II. nebeneinander her verlaufen können:



Der Glykokollaldehyd wird durch das bei der Rk. (II.) freiwerdende O wieder Glykokoll liefern. Man findet in der Tat den Aldehyd nicht mehr mittels der Phenylhydrazinrk. Nach dem Behandeln mit alkoh. HCl und Nitrit läßt sich Diazoester durch die Jodrk. nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1057 bis 1093. 20/4. [29/3.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

W. R. Bloor, *Studien über Äpfelsäure*. Teil I. *Die Umwandlung der Äpfelsäure in Zucker durch die Gewebe des Ahorns (Acer saccharinum)*. Wird das Gewebe der Ahornsprossen mit Lsgg. von Äpfelsäure oder äpfelsauren Salzen dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt eine Vergrößerung der reduzierenden Wrkg. und eine Verringerung der Acidität ein; diese Umwandlung beruht auf der B. von Zucker aus Äpfelsäure. Eine weniger starke Umwandlung der gleichen Art vollzieht sich im Dunkeln bei 38°. Das diese Umwandlung hervorrufende Agens ist ein Enzym, welches in W. wl. ist und durch Kochen zerstört wird. Das Gewebe der Ahornknospen, in gleicher Weise mit Lsgg. von Äpfelsäure oder äpfelsauren Salzen behandelt, ruft im Gegensatz zu den Sprossen eine Verringerung der reduzierenden Wrkg. hervor, die von einer Vergrößerung der Acidität begleitet ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 534—39. April. [2/2.] St. Louis. Lab. of Biolog. Chem. of Washington Univ.)

STEINHORST.

G. Bruni, *Umkehrbare Reaktionen in der organischen Chemie*. Die Rk. zwischen *Acetessigsäureäthylester* und *l-Menthol*, die in einem Ersatz von A. durch *l-Menthol* besteht, ist umkehrbar; sie läßt sich polarimetrisch verfolgen. Bei gewöhnlicher Temp. (bis 25°) tritt keine Umsetzung ein. Bei 100° kommt man in 25 Stdn. zu einem Gleichgewichtszustande, der bei den angewandten Konzentrationen zu einem Werte $\alpha_D = -28,20^\circ$ führte. Die Ausgangsflüssigkeit hatte $\alpha_D = -18,17^\circ$. Ging man von dem entgegengesetzten System, eine Molekel *Acetessigsäureäthylester*, eine Molekel *Acetessigsäurementhylester*, eine Molekel A., aus, so war ursprünglich $\alpha_D = -34,38^\circ$, zum Schluß $\alpha_D = -28,20^\circ$, was zeigt, daß in der Tat das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht wird. Der Endwert der Drehung ist natürlich von den Konzentrationen abhängig. Zusatz von A., bezw. Menthol wirkt entsprechend dem Massenwirkungsgesetze. Natriumäthylat wirkt als Katalysator und verändert die Gleichgewichtslage nicht. Bei dem molekularen Verhältnis von 2:1 zwischen *Acetessigsäureäthylester* u. *Menthol* tritt Gleichgewicht ein, nachdem 63,5% des Menthols esterifiziert sind. Auf die Rk. wurde die Formel für bimolekulare Rkk. angewandt. Doch ergibt sich durchaus keine Konstanz, was Vf. auf Nebenrkk. schiebt, die sich durch Bräunung der Fl. ankündigen. Kurz wird auch noch die doppelte Umsetzung zwischen *Acetessigsäureäthylester* und *Isoamylnitrit* untersucht, die zur B. von *Isoamylacetylacetat* führt. Zum Schluß wirft Vf. M. PFANNL mangelnde Berücksichtigung der Literatur, insbesondere seiner Arbeiten, vor. (Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze 70. II. 921—36. 25/3. 1911. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie; Sep. v. Vf.)

BYK.

K. Langheld, *Über Ester und Amide der Phosphorsäure*. III. *Über Dioxyaceton- und Fructosephosphorsäure*. (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2076; C. 1911. II. 598.) Wie früher gezeigt worden ist, entstehen bei der Einw. von *Metaphosphorsäureäthylester* auf Alkohole in der Wärme neben den zu erwartenden Diestern beträchtliche Mengen von *Phosphorsäuremonoestern* der angewandten Alkohole. Die B. von *Monoestern* ist eine regelmäßige Erscheinung bei der Anlagerung von *Metaestern* an Alkohole und findet auch in der Kälte statt. Der Prozeß wird zur Darst. der *Phosphorsäuremonoester* der Zucker, insbesondere von den des *Dioxyacetons* u. der *Fructose*, benutzt. Bei Ggw. von überschüssigem Zucker tritt nur 1 Mol. *Phosphorsäure* ein. Im anderen Fall wird nach den bisherigen Beobachtungen noch ein weiteres Molekül addiert. Mehr als zwei *Phosphorsäurereste* scheint aber auch die *Fructose* nicht aufzunehmen. Die *Phosphorzucker* werden durch ihre Ba-Salze u. zum Teil durch ihre *Osazone* identifiziert. — Die *Fructosediphosphorsäure* könnte vielleicht mit der von YOUNG u. von LEBEDEV beobachteten *Hexosediphosphorsäure* identisch sein.

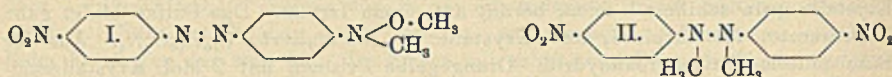
Das früher beschriebene *glycerinphosphorsaure Ba* ist jetzt in krystallinischem Zustand erhalten worden. — *Dioxyacetonphosphorsäure*. Man löst Dioxyaceton in wenig W., dunstet die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 ein und behandelt den erhaltenen Sirup mit Metaphosphorsäureäthylester (weniger als 1 Mol.). Die Dioxyacetonphosphorsäure führt man in wss. Lsg. mittels Barytlauge in das Ba-Salz über. — $Ba \cdot C_3H_5O_6P$. Nadeln aus W. + A.; reduziert in der Kälte ammoniakal. Ag-Lsg., FEHLINGSche Lsg. nach kurzem, vorhergehendem Erwärmen mit HCl. Beim Erwärmen der wss. Lsg. des Salzes mit salzsaurem Phenylhydrazin und Na-Acetat auf dem Wasserbade entsteht eine phosphorhaltige, osazonartige Verb., die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 143° (Braunfärbung) schm. — Bei der Behandlung von 0,4 g Dioxyaceton mit 2 g Ester erhält man nach dem obigen Verf. das *Ba-Salz einer Dioxyacetonphosphorsäure*, das äußerlich dem ersten gleicht, aber 2 Mol. Phosphorsäure enthält. — *Fructosephosphorsäure*. Aus 2 g Fructosesirup u. 1 g Metaphosphorsäureäthylester in der oben angegebenen Weise. — $Ba \cdot C_6H_{11}O_9P + H_2O$. Blättchen aus W. + A.; reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme. — *Osazon*, $C_{18}H_{23}O_7N_4P$. Aus dem Ba-Salz, salzsaurem Phenylhydrazin u. Na-Acetat. Nadeln, F. 158° . — Bei der Behandlung von 2 g Fructose mit 6 g Metaester in der angegebenen Weise erhält man das *Ba-Salz* $C_6H_{10}O_{12}P_2 \cdot Ba + H_2O$, das dem obigen Ba-Salz ähnelt, aber die für zwei Phosphorsäurereste nötige Menge Ba enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1125—27. 20/4. [30/3.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Otto N. Witt und Eduard Kopetschni, *Studien über Abkömmlinge des Azobenzols*. Die Vff. haben die vorhandenen Methoden zur Darst. des *Diaminoazobenzols* (*Diphenins*) einer Nachprüfung unterzogen. Diese Base wird zweckmäßig durch Reduktion von Dinitroazobenzol gewonnen, das seinerseits durch Oxydation von p-Nitranilin mit Ammoniumpersulfat erhalten wird. — Beim Eintragen von 175 g Ammoniumpersulfat in eine Lsg. von 50 g p-Nitranilin in 125 ccm konz. H_2SO_4 + 500 ccm W. bei $40-45^\circ$ erhält man *p-Dinitrobenzol*, *Dinitroazobenzol* u. *Dinitroazoxybenzol*. Ersteres läßt sich durch Dest. mit Wasserdampf aus dem Gemisch isolieren; in größerer Menge wird es durch Anwendung höherer Temp. und einer größeren Menge H_2SO_4 erhalten; es entsteht als Hauptprod., wenn man entweder eine Lsg. p-Nitranilin in konz. H_2SO_4 zu einer erwärmten Lsg. von Ammoniumpersulfat hinzutropfen läßt oder, unter Beibehaltung der obigen Vorschrift, bei schwacher Erhöhung der Persulfatmenge 0,3 g Silbernitrat als Katalysator hinzufügt. — Das Verf. ist in gleicher Weise für die Darst. von o-Dinitrobenzol aus o-Nitranilin anwendbar. — Das bei der Dest. mit Wasserdampf als nicht flüchtiger Rückstand verbleibende Gemisch von Azo- und Azoxykörper, das die beiden Verb. in dem ungefähren Verhältnis 1 : 3 enthält und ohne weiteres für die Reduktion zu Diaminoazobenzol Verwendung finden kann, wird durch Krystallisation aus Eg. in seine Bestandteile zerlegt. — *Dinitroazobenzol*. Scharlachrote Nadeln, F. 222° . — *Dinitroazoxybenzol*. Citronengelbe Krystalle, F. 193° . — Zur Ermittlung des Mengenverhältnisses der Komponenten wird das Gemisch des Azo- und Azoxykörpers mit der 10—15-fachen Menge wasserfreier H_2SO_4 auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Azokörper unverändert bleibt, der Azoxykörper in eine Oxyazo-verb. umgelagert, z. T. auch weiter angegriffen wird. Man gießt dann in W., behandelt den erhaltenen Nd. mit verd. NaOH und bringt das ungelöst bleibende Dinitroazobenzol nach sorgfältigem Waschen und Trocknen zur Wägung. — Für die Darst. von Dinitroazobenzol ist das obige Verf. nicht geeignet. — Reines Dinitroazoxybenzol wird erhalten, wenn man das Gemisch mit rauchender HNO_3 behandelt. — Das *Diaminoazobenzol*, $C_{12}H_{12}N_4$, entsteht neben Diaminotrisazobenzol (s. u.), wenn man das Gemisch des Azo- u. Azoxykörpers in verd. A. suspendiert

und Natriumsulphydratlauge von 44% hinzugefügt, wobei sich die Mischung vorübergehend tiefblau, später schwarz färbt und schließlich beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Abscheidung der Reaktionsprodd. orangefarben wird. Orange gelbe Prismen mit blauem Flächenschimmer aus A. oder Bzl., F. 250 bis 251°. Das neutrale salzsaure Salz ist violett gefärbt; die Angabe, daß seine Krystalle grün schillernd seien, beruht auf einem Irrtum. Das Sulfat bildet ganz blaßrosarote, fast farblose, swl. Krystalle. — *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{16}O_2N_4$. Aus der Base mittels Essigsäureanhydrid. Orange gelbe Prismen mit 2 Mol. Krystallessigsäure aus Eg., F. 295—296°. Gibt bei der Reduktion mit alkoh. $SnCl_2$ -Lsg. Acetyl-p-phenyldiamin.

Die erwähnte, zunächst auftretende Blaufärbung bei der Darst. des Diaminoazobenzols ist durch das als Zwischenprod. entstehende *Dinitrohydrazobenzol* veranlaßt, das sowohl aus Dinitrazobenzol, wie aus Dinitroazoxybenzol bei gelinder Reduktion entsteht. Die Konstitution dieser Verb. ist durch die Unters. von WERNER und STASNY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3264; C. 1900. I. 180) sichergestellt. Es erscheint auffallend, daß bei der Weiterinw. eines Reduktionsmittels auf einen nitrierten Hydrazokörper als schließliches Endprod. ein amidierter Azokörper entsteht. Um die Gründe hierfür zu ermitteln, haben die Vff. das Dinitrohydrazobenzol eingehend untersucht. Diese Verb. wird erhalten, wenn man das Dinitroazoxybenzol oder das eingangs erwähnte Gemisch dieses Körpers mit Dinitroazobenzol in Aceton mittels einer wss. Lsg. von Ammoniumhydrosulfid reduziert. Ihre Acetonverb. bildet blaßgelbe, sechsseitige Tafeln, die bei gewöhnlicher Temp. allmählich einen Teil, bei 100° rasch ihren Gesamtgehalt an Aceton verlieren, indem sie sich tief gelb färben. Das Dinitrohydrazobenzol schm. bei 239° unter Zers.; die Differenzen der in der Literatur vorkommenden Schmelzpunktangaben sind wohl auf die geringe Beständigkeit der Verb. zurückzuführen. Die *Acetylverb.* schm. bei 192°. — Erwärmt man eine Lsg. von Dinitrohydrazobenzol in wss. Aceton + 50% ig. KOH mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade, so erhält man das *Dimethylhydroxylaminonitroazobenzol* (I.), ein *Monomethylderivat des Nitroaminoazobenzols*, das *Dinitroazobenzol* und als Hauptprod. das *Dimethylderivat des Dinitrohydrazobenzols* (II.). Von diesen Verbb. sind die beiden ersten in einem Gemisch von Aceton und HCl (D. 1,13) l. — *Dimethylhydroxylaminonitroazobenzol* (I.). Granatrote Nadeln mit blauvioletter Flächenschimmer, F. 186,5°; l. in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe, in konzentrierter H_2SO_4 mit schwärzlichvioletter Färbung; löslich in verdünnter HCl unter Salzbildung mit fuchsinroter Nuance. Gibt bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid eine in A. wl., gelbe Krystalle bildende Base, die sich in verdünnter HCl mit indigoblauer Farbe löst. — *Monomethylderivat des Nitroaminoazobenzols*, $C_{15}H_{15}O_2N_4$. Diese Verb., deren Reindarst. aus dem bei der Methylierung des Dinitrohydroazobenzols entstehenden Gemisch von Reaktionsprodd. Schwierigkeiten bereitet, wird erhalten, wenn man p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit Monomethylanilin und Na-Acetat umsetzt u. die erhaltene Diazoaminoverb. durch Erhitzen mit Monomethylanilin u. Essigsäure umlagert. Granatrote Blättchen (aus Eg. oder A.), die auf den breiten Flächen kupferroten Glanz zeigen, während die schmalen Flächen tief stahlblau schimmern; stahlblaue Prismen und Nadeln aus Bzl., F. 206—207°; l. in h., verd. HCl. Gibt ein in schimmernden, orangeroten Nadeln krystallisierendes Acetylderivat vom F. 194—195°. Liefert bei der Reduktion eine in orange gelben, blauschimmernden Prismen krystallisierende Base, die bei 175° schm. — Das primäre Einwirkungsprod. von Monomethylanilin auf p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ist eine Diazoaminoverb. und nicht, wie NÖLTING u. BINDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3017; C. 87. 1549, sowie BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 844; C. 95. I. 1133) annehmen, ein Aminozokörper. Die Diazoaminoverb., neben der bei der obigen Rk. noch die blau-

schimmernden, granatroten Krystalle eines zweiten Körpers erhalten werden, ist, wie schon BAMBERGER angegeben hat, goldgelb, schm. bei 134° , wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert; gibt mit α -Naphthol in essigsaurer Lsg. das p-Nitranilinazo- α -naphthol und liefert mit Natriumsulphydrat neben anderen ungefärbten Reduktionsprodd. Monomethylanilin. — *Dimethylderivat des Dinitrohydrazobenzols*



(II). Citronengelbe Krystalle aus Eg. oder Essigsäureanhydrid, F. 177° ; wl. in A., Bzl., Eg., unl. in Ä. Gibt beim Kochen mit Natriumhydrosulfid und A. Monomethyl-p-nitranilin. In 60—70%ig. H_2SO_4 löst sich das Dimethylderivat zunächst mit smaragdgrüner Farbe, die aber rasch unter Abscheidung von Dinitroazobenzol verschwindet; gleichzeitig tritt der Geruch nach Formaldehyd auf; die Lsg. enthält das Sulfat des Monomethyl-p-nitranilins. — Die Vorgänge bei der Methylierung des Dinitrohydrazobenzols beweisen, daß diese Verb., wie es Frl. LERMONTOW angenommen, und WERNER weiter belegt hat, eine typische Hydrazoverb. ist; die von FREUNDLER und BÉRANGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 1219; C. 1902. II. 41) vorgeschlagene chinoide Konstitutionsformel (vgl. GREEN, BEARDER, S. 411) hat keine Berechtigung.

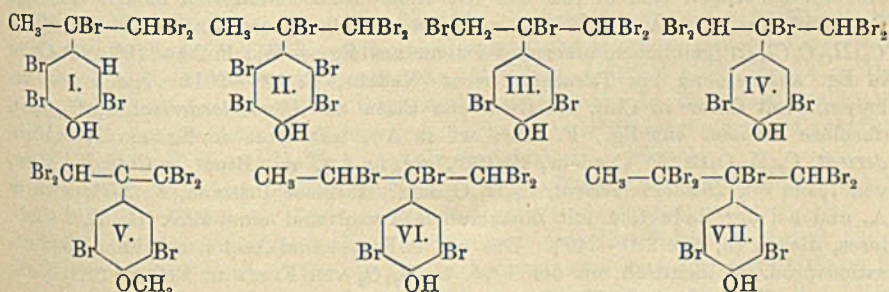
Beim Erhitzen des Dinitrohydrazobenzols mit absol. A. auf 170° im Rohr werden *Dinitroazobenzol*, *Dinitrotrisazobenzol*, *p-Nitranilin* u. *p-Nitroaminoazobenzol* erhalten. — *Dinitrotrisazobenzol*, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (vgl. GREEN, BEARDER). Granatrote, sehr glänzende Blättchen aus Xylol oder Nitrobenzol, F. 294° , meist swl.; die kirschrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich bei vorsichtigem Verdünnen braungelb. — *Hydrazoaminoazobenzol*, *symm. Di-p-aminoazobenzolhydrazin*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Beim Kochen der Trisazoverb. mit A. und Natriumsulphydratlauge. Mussygoldartig schimmernde Blättchen aus Toluol; ist leicht oxydierbar; gibt ein violettes, wl. Hydrochlorid; zers. sich beim Erhitzen, ohne einen scharfen F. zu zeigen; geht beim Kochen mit Ammoniumsulphydrat in Diaminoazobenzol über. Beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit HgO entsteht Diaminotrisazobenzol (s. u.). — *p-Nitroaminoazobenzol*. Entsteht auch durch Nitrierung des Acetylaminoazobenzols nach dem Verf. des DRP. 88013. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bei 216° . Sein Acetylderivat krystallisiert in orangeroten Nadeln von F. 245 — 246° . — Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade zerfällt das Dinitrohydrazobenzol glatt in Dinitroazobenzol und p-Nitranilin. — Erwärmt man das Dinitrohydrazobenzol mit A. und konz. HCl im offenen Gefäß zum Sieden oder im Rohr auf 105° , so erhält man neben Dinitroazobenzol einen amorphen, roten Körper, dessen Reindarst. infolge seiner großen Zersetzlichkeit nicht gelingt. Er löst sich in Aceton mit rotgelber Farbe und in Alkalien mit einem violettstichigen Blau. Mit Dimethylsulfat und KOH gibt er das oben beschriebene Dimethylhydroxylaminonitroazobenzol u. eine nicht völlig rein erhaltene, bei 140 — 145° schm. Base, vermutlich das der Dimethylverb. analoge Monomethylderivat. In dem roten, alkalilöslichen Körper liegt das *Hydroxylaminonitroazobenzol*, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ vor. Bei der Reduktion mit $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$ gibt es Diaminoazobenzol. Es ist anzunehmen, daß das Hydroxylaminonitroazobenzol intermediär auch bei der oben beschriebenen Methylierung des Dinitrohydrazobenzols entsteht, sich also auch in alkal. Lsg. bilden kann.

Diaminotrisazobenzol, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Beim Eintragen einer Lsg. in Natriumsulfid in 90% A. in eine sd. alkoh. Suspension des Dinitrohydrazobenzols, oder bei der Reduktion des p-Nitroaminoazobenzols nach

dem gleichen Verf. neben Diaminoazobenzol. Granatrote Krystalle aus Xylol; wird bei ca. 280° schwarz, schm. bei 294°; l. in Xylol, Aceton und Pyridin in orangebis scharlachroter Farbe, in H₂SO₄ (Monohydrat) mit violetter Farbe, die beim Verdünnen durch Violett in grünliches Indigoblau übergeht. Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfhydrat das Hydrazoaminoazobenzol. — *Acetylverb.* C₂H₂O₂N₂. Aus der Base und Acetanhydrid. Orangerote, schimmernde, äußerst wl. Blättchen; F. 361°; l. in konz. H₂SO₄ mit tief violetter Farbe, die beim Verdünnen (unter Verseifung) blau wird.

Zusammenfassung. Durch die oben beschriebenen Umsetzungen wird das Dinitrohydrazobenzol als ein Körper von sehr labilem Gleichgewicht charakterisiert, der eine starke Tendenz zu einer intra- und extramolekularen Umgruppierung seiner Bestandteile erkennen läßt. Die Vorgänge sind je nach der Versuchsanordnung sehr mannigfaltig; es werden dabei verschiedene Substanzen erhalten, die teils als Zerfalls-, teils als Kondensationsprodd. des Dinitrohydrazobenzols aufzufassen sind. Alle beobachteten Vorgänge lassen sich am ungezwungensten durch die LERMONTOV-WERNERsche Dinitrohydrobenzolformel erklären. Trotz seiner Natur als typische Hydrazoverb. ist das Dinitrohydrazobenzol infolge der in ihm enthaltenen, p-ständigen Nitrogruppen zu Benzidin- und Semidinumlagerungen nicht befähigt. Dagegen macht sich in ihm das labile Gleichgewicht durch die starke Tendenz zu einer Verschiebung der in der Hydrazogruppe vorhandenen Wasserstoffatome bemerkbar, welche entweder zur Herbeiführung von Reduktionsvorgängen an den Nitrogruppen oder zur Spaltung der Hydrazogruppen selbst in einem Teil des angewandten Materials verwendet werden. Der andere, den Wasserstoff abgebende Anteil wird dabei regelmäßig in das bei allen Zerss. auftretende Dinitroazobenzol umgewandelt. Auf diese Weise ist es erklärlich, daß bei der Einw. milder Reduktionsmittel auf Dinitrohydrazobenzol als ausschließliches Prod. eine Azoverb., Diaminoazobenzol, entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1134—54. 20/A. [27/3.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Th. Zincke, Über die Konstitution der Bromide des p-Isopropylphenols und des p-sek.-Butylphenols. Wie Vf. früher (LIEBIGS Ann. 343. 75; C. 1906. I. 132) gezeigt hat, wird das *Tetrabromderivat des Diphenoldimethylmethans* bei weiterer Einw. von Brom gespalten. Hierbei entsteht neben Tribromphenol je nach den Bedingungen ein *Hexabrom-* oder ein *Heptabromderivat des p-Isopropylphenols*. Diesen Verbb. wurden in Analogie mit den v. BAEYER u. SEUFFERTSchen Beobachtungen, die jetzt von FRIES als irrig erwiesen worden sind, damals die Formeln I. und II. zuerteilt. Die Konstitution der beiden Verbb. wurde daher jetzt direkt festgestellt. Die Konstitution des *Hexabromderivats* ist ziemlich sicher III., die des *Heptabromderivats* wahrscheinlich IV.

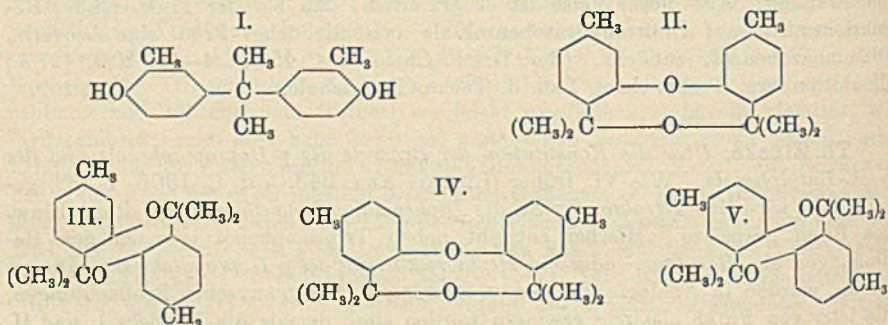


Hexabrom-p-isopropylphenolmethyläther (V.). Aus Hexabrom-p-isopropylphenol-

phenol mit Dimethylsulfat. Farblose Nadeln; F. 127°. ll. in h. A. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 3,5-Dibrom-4-methoxybenzoesäure, $C_8H_6Br_2O_3$. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 213°.

In ähnlicher Weise müssen die Formeln der Bromide des p-sek.-Butylphenols geändert werden, die durch Einw. von Brom auf Diphenolmethyläthylmethan (LIEBIGS Ann. 362. 201; C. 1908. II. 942) bei der Spaltung des zuerst entstehenden Tetrabromderivats erhalten wurden. Das Hexabromderivat des p-sek.-Butylphenols hat danach die Konstitution VI., das Heptabromderivat die Konstitution VII. Von diesen Formeln sind dann auch die übrigen in den zitierten Abhandlungen beschriebenen Verb. abzuleiten. (LIEBIGS Ann. 388. 294—98. 23/4. [16/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und W. Gaebel, *Über Kondensationsprodukte von m- und p-Kresol mit Aceton*. Entgegen älteren Angaben kondensieren sich die drei Kresole ebenso leicht mit Aceton, wie das Phenol, aber nur beim o-Kresol verläuft die Rk. in demselben Sinne, wie bei dem Phenol, nämlich unter B. eines *Dikresoldimethylmethans* (I.). m- und p-Kresol kondensieren sich mit Aceton dagegen nach der Gleichung $2C_7H_6O + 2C_7H_8O = C_{20}H_{24}O_2 + H_2O$. Beide so entstehenden Verb. sind alkaliunlöslich und sehr indifferent. Das deutet darauf hin, daß es sich um ätherartige Anhydride handelt, und daß die Kondensation dieser beiden Kresole unter Austritt des zur Hydroxylgruppe in o-Stellung stehenden Wasserstoffatoms stattfindet. Dies wird dadurch bestätigt, daß sich die aus Aceton und m-Kresol entstehende Verb. auch aus einem Thymolderivat erhalten läßt. Die Konstitution der beiden Verb. (II. u. IV. oder III. u. V.) konnte noch nicht sicher aufgeklärt werden.



Experimenteller Teil. *m*-Kresol gibt mit Aceton bei Ggw. von HCl oder von $POCl_3$ eine Verb. $C_{20}H_{24}O_2$ (Konstitution wahrscheinlich II. oder III.) dimorph. Monokline Prismen vom F. 132° aus A., rhombische Tafeln vom F. 126° aus Eg., Bzn. und Ä.; ll. in Ä., zwl. in A. Liefert mit Phosphorpentachlorid eine Verb. $C_{20}H_{18}O_2Cl_5$ (?) (gelbliches, amorphes Pulver aus Eg. + W., F. 90—110°), mit Chlor in Eg. anscheinend ein *Tetrachlorderivat* (Nadeln, F. 198—201°. Nicht rein erhalten), mit Chlor in Chlf. bei Ggw. von Eisen ein *Hexachlorderivat* $C_{20}H_{18}O_2Cl_6$ (farblose Prismen aus Eg., F. 208°; wl. in A.), mit Brom in Eg. ein *Tetrabromderivat*, $C_{20}H_{20}O_2Br_4$ (?) (Nadeln, F. 190°, wl. in A.), mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisen ein *Hexabromderivat*, $C_{20}H_{18}O_2Br_6$ (?) (farblose Prismen, F. 252°; swl. in A. und bei der Reduktion mit Zinkstaub m-Kresol und eine Verb. $C_{10}H_{14}O$ (farbloses, dickes Öl, Kp. 230—240°). Das aus m-Kresol und Aceton erhaltene Kondensationsprod. ist identisch mit der Verb. $C_{20}H_{24}O_2$ von FRIES u. FICKEWIRTH (LIEBIGS Ann. 362. 40; C. 1908. II. 793).

Unter den gleichen Bedingungen gibt *p*-Kresol mit Aceton eine Verb. $C_{20}H_{24}O_2$,

(IV. oder V.?). Dimorph. Monokline oder trikline Nadeln vom F. 138° aus A. Quadratische Tafeln vom F. 144° aus Ä., Eg. und Bzn. Liefert mit Phosphor-pentachlorid eine *Verb.* $C_{30}H_{16}O_2Cl_8$ (?) (gelbliches, amorphes Pulver aus Eg. + W., F. 73—85°), mit Chlor sowohl in Eg., als auch in Chlf. bei Ggw. von Eisen ein *Octochlorderivat* $C_{20}H_{10}O_2Cl_8$, $C_{20}H_{18}O_2Cl_8$ (weißliches Pulver aus Eg. + W., F. 105 bis 115°) mit Brom in Eg. ein *Dibromderivat*, $C_{20}H_{22}O_2Br_2$ (?) (Nadeln aus Eg., F. 213°, wl. in A.), mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisen ein *Hexabromderivat*, $C_{30}H_{18}O_2Br_6$ (?) (schiefwinklige Täfelchen aus Nitrobenzol. Bräunt sich bei 280°; F. ca. 300° unter Zers.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln), und bei der Reduktion mit Zinkstaub p-Kresol und eine *Verb.* $C_{10}H_{14}O$ (farbloses, dickes Öl, Kp. 240—250°). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die aus p-Kresol erhaltene *Verb.* $C_{20}H_{24}O_2$ eine *Säure* $C_{20}H_{20}O_6$. Weißes, kryst. Pulver, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; F. über 270°. Sublimiert in weißen, wolligen Nadelchen. — $C_{20}H_{18}O_6Na_2 \cdot 3H_2O$. Farblose Blättchen aus A., ll. in Wasser. — $C_{20}H_{18}O_6Ba \cdot 3H_2O$. Farblose Blättchen aus W., wl. in k. W. — $C_{30}K_{16}O_6Ag_2 \cdot 3H_2O$. Flockiger, lichtempfindlicher Nd. — *Methylester*, $C_{23}H_{24}O_6$. Farblose Nadeln aus Eg., F. 215°, wl. in A. — *Äthylester*, $C_{24}H_{28}O_6$. Farblose Nadeln aus A., F. 180°. (LIEBIGS Ann. 388. 299—312. 23/4. [16/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

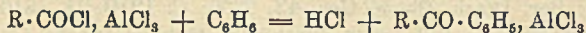
J. Biehringer und A. Tanzen, *Über m-Methylaminophenol*. Während Vf. durch Erhitzen von 1 Mol. Aminophenol (5,4 g) mit 1 Mol. Holzgeist (1,6 g) und konz. HCl (6 g) im Rohr auf 220° nur 1 g *m-Methylaminophenol*, $C_6H_4(NH \cdot CH_3)(OH)$, erhielten, erhielten sie aus äquimolekularen Mengen von reinem m-Aminophenol (10,9 g), CH_3J (14,2 g) u. in 30 ccm W. gel. Ätzkali (5,6 g) im Rohr bei 100° 6 g = 49% der ber. Menge; Kp.₄₀ 190°; Kp.₁₀ 168°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{21}H_{17}O_3N$, farblose Nadeln, aus A., F. 150°; unl. in SS. u. Alkalien; ll. nur in h. A. und sd. Eg. (Chem.-Ztg. 36. 389. 9/4. Braunschweig. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) BUSCH.

Julius Schmidlin und Rudolf Lang, *Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufen*. II. (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2806; C. 1910. II. 1810.) Eine ganze Gruppe von synthetischen Rkk. zeigt durchweg stöchiometrische Übereinstimmung zwischen Molekülverb. und Kondensationsprod. Bei verschiedenen BAEYERSchen Aldehydkondensationen verhält sich jedes Paar kondensationsfähiger Komponenten bei der Kondensation mit H_2SO_4 ganz individuell. Diese Verschiedenheit tritt auch bei den entsprechenden Mol.-Verbb. deutlich zutage. — Benzaldehyd und Benzol lassen sich erst nach Eintritt der Nitrogruppe glatt kondensieren; dementsprechend wurde nur eine einzige Mol.-Verb. aufgefunden, die, wie das Kondensationsprod. m-Nitrotriphenylmethan, das Verhältnis 1 *m-Nitrobenzaldehyd* : 2 *Benzol* aufweist. — Bei dem System m-Nitrobenzaldehyd-Phenol schneiden sich die beiden Kurvenäste in einem einzigen Eutektikum, es tritt also keine Mol.-Verb. auf. Das von VARDÁ, ZENONI (Gazz. chim. ital. 21. 175) erhaltene amorphe Kondensationsprod. vom F. 60° kann unmöglich *m-Nitro-p',p'-dioxyltriphenylmethan* sein. — Eine starke Abweichung von dem Reaktionsschema: 1 Aldehyd + 2 KW-stoff (Phenol) — H_2O zeigt besonders das System p-Oxybenzaldehyd-Phenol. In Übereinstimmung mit dem nach dem Schema: 2 Aldehyd + 2 Phenol — H_2O entstandenen Leukofarbstoff erhält man eine *Mol.-Verb.* 2 *p-Oxybenzaldehyd* : 2 *Phenol*.

Der Eintritt einer bestimmten Gruppe in den Benzaldehyd verschiebt zunächst die Valenzverteilung im Inneren des Moleküls und bewirkt dadurch eine Abschwächung oder eine Verstärkung der Restvalenzen des Moleküls, welche zur B. von Mol.-Verbb. dienen. Daraus läßt sich dann wiederum eine verschiedene Reaktionsfähigkeit bei Kondensationen ableiten. — Der HEMLIANSchen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1204) Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol u. Bzl. mittels

PCl_5 entspricht als Vorstufe eine einzige *Mol.-Verb.*, welche das dem Kondensationsprod. entsprechende Verhältnis 1 Benzhydrol : 1 Benzol aufweist. — Das System Benzhydrol-Phenol zeigt 2 Maxima, die den Mol.-Verbb. im Verhältnis 1 : 1 u. 1 : 2 entsprechen; das Kondensationsprod. p-Oxytriphenylmethan (BISTRZYCKI) hat das Molekülverhältnis 1 : 1. — Aus dem Schmelzdiagramm von Tetramethyldiaminobenzhydrol-Benzol ist die Existenz einer einzigen *Mol.-Verb.* im Verhältnis 1 : 1 zu ersehen, übereinstimmend mit dem Kondensationsprod. — Für die *Mol.-Verbb. der Oxalsäure mit Phenol und Kresol* fand man keine stöchiometrische Übereinstimmung mit den mit Hilfe von Phosphoroxychlorid erhaltenen Oxalsäurephenylestern; die Mol.-Verbb. zeigen das Verhältnis 1 : 1, während die Ester das Verhältnis 1 Oxalsäure : 2 Phenol aufweisen. Bisher wurden die Mol.-Verbb. der Oxalsäure mit Phenol u. Kresol irrtümlicherweise als saure Orthooxalsäureester aufgefaßt (STAUB, SMITH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1740). Sowohl die Verb. der Oxalsäure mit Phenol, wie mit Kresol, besitzt nicht das angegebene Verhältnis 1 : 2, sondern 1 : 1. Alle diese Mol.-Verbb. sind charakterisiert durch einen unbestimmbaren F.; sie werden durch W. oder auch Bzl. zerlegt.

Mehrere Systeme, welche Dimethylanilin als Komponente enthalten, ergeben, trotz großer Kondensationsfähigkeit, bei der Unters. des Schmelzdiagrammes keine Mol.-Verbb. Dies ist der Fall bei den Systemen Benzhydrol-Dimethylanilin, Tetramethyldiaminobenzhydrol-Dimethylanilin u. p-Oxybenzaldehyd-Dimethylanilin. Hier scheinen die Rkk. anders zu verlaufen; entweder entstehen zunächst binäre Verbb. der einen Komponente mit dem Kondensationsmittel, oder die Rk. wird erst durch eine ternäre Mol.-Verb. aus den Komponenten und dem Kondensationsmittel eingeleitet. — Die theoretische Erklärung der Friedel-Craftsschen Rk., wie sie meist gegeben wird, stützt sich auf Hypothesen, die heute unhaltbar geworden sind. Da die Wirkungsweise des AlCl_3 eine total verschiedene sein kann, je nachdem dieses als Katalysator wirkt oder nicht, ist es unmöglich, alle hierhergehörigen Rkk. mit einer einzigen Theorie zu erklären. — Säurechloride (z. B. Benzoylchlorid) liefern kristallisierte Mol.-Verbb. vom Typus $\text{R} \cdot \text{COCl}$, AlCl_3 , die dann mit Bzl. reagieren:



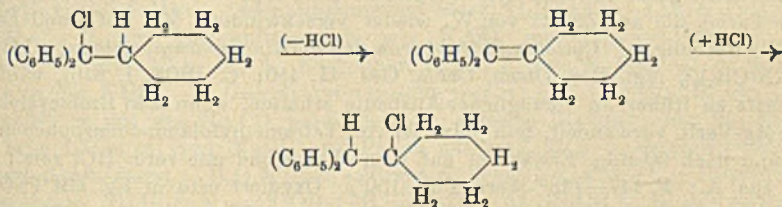
unter B. einer stabilen Mol.-Verb. von AlCl_3 mit Benzophenon, die das AlCl_3 in nicht mehr genügend reaktionsfähigem Zustand enthält. Hier wirkt also das AlCl_3 nicht als Katalysator, sondern in molekularen Mengen. Dies geschieht bei allen Synthesen, welche zu Endprodd. führen, die das AlCl_3 in nicht mehr reaktionsfähigem Zustand fixieren.

Bei den übrigen, den FRIEDEL-CRAFTSSchen Rkk. im engeren Sinne, wirkt das AlCl_3 katalytisch. Das Entstehen binärer Verbb. zwischen AlCl_3 und KW-stoffen kommt nicht in Betracht; auch die denkbaren binären Verbb. zwischen AlCl_3 und Halogenalkylen sind noch nicht isoliert worden. Für die Existenz binärer Verbb. ergaben Verss. gleichfalls keine Andeutungen. Als einzige Möglichkeit bleibt somit die Annahme, daß alle drei Komponenten unter B. ternärer Mol.-Verbb. zusammen-treten. Diese Verbb. scheinen bei tiefen Temp. noch ziemlich stabil zu sein. Man kann z. B. in Gemengen von Bzl. oder Toluol und Halogenalkylen bei tiefen Temp. ziemlich viel AlCl_3 auflösen, ohne daß beträchtliche HCl-Abspaltung eintritt; beim Erwärmen beobachtet man dann äußerst lebhaftes HCl-Entw. unter Eintritt von Farbvertiefung. Auch aus Beobachtungen über die Leitfähigkeit scheint die Existenz derartiger Verbb. hervorzugehen.

Das Entstehen der Mol.-Verbb. wird im Original durch die Schmelzkurven veranschaulicht, und zwar bei folgenden Systemen: m-Nitrobenzaldehyd-Bzl. (Mol.-Verb. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, $2 \text{C}_6\text{H}_6$), p-Oxybenzaldehyd-Phenol [Mol.-Verb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$], Benzhydrol-Benzol [Mol.-Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{OH}$, C_6H_6], Benzhydrol-Phenol

[Mol.-Verbb. $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, $C_6H_5 \cdot OH$ und $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, $2C_6H_5 \cdot OH$], Tetramethyldiaminobenzhydrol-Benzol (Mol.-Verb. $[(CH_3)_2N(C_6H_4)]_2CH \cdot OH$, C_6H_6), Oxalsäure-Phenol (Mol.-Verb. $C_2O_4H_2$, $C_6H_5 \cdot OH$) und Oxalsäure-m-kresol [Mol.-Verb. $C_2O_4H_2$, $C_6H_4(CH_3)(OH)$]. — Für das System Oxalsäure-Phenol ist die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes nicht möglich wegen der geringen Löslichkeit der Oxalsäure in Phenol und wegen der Zersetzlichkeit der Oxalsäure beim Erhitzen über 100° . Man erhält die Mol.-Verb. in diesem Falle dadurch, daß man ein Gemisch von Oxalsäure u. Phenol aus Eg. umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle entsprechen nicht einem Ester, wie STAUB, SMITH annahmen, und die Substanz hat auch nicht die Zus. 1 S. : 2 Phenol, sondern 1 S. : 1 Phenol. Das von NENCKI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 25. 282) durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° erhaltene Kondensationsprod. enthält neben etwas Aurin den neutralen *Phenolester der Oxalsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$, der in k. NaOH sich nicht sofort, sondern erst bei längerem Schütteln auflöst. Demnach zeigt das Kondensationsprod. keine Übereinstimmung mit der Mol.-Verb. — Die Mol.-Verb. Oxalsäure-m-kresol wurde ebenfalls irrtümlich als Ester des m-Kresols aufgefaßt (Franz. Pat. 403863 [1909]). Durch Eintragen von wasserfreier Oxalsäure in h. m-Kresol erhält man Krystalle der Mol.-Verb., die mit wenig W. sofort zusammenschmelzen unter Zerfall in die Komponenten. Der *Kresolester*, $C_{16}H_{14}O_4$, entsteht durch Erhitzen von Kresol und Oxalsäure in Ggw. von Phosphoroxychlorid; Krystalle aus A.; F. 103° (korr. 104°). — Bei einem unter anderen Bedingungen ausgeführten Kondensationsvers. erhielt man eine Verb. $C_{24}H_{19}O_3$; farblos; F. 173° . — Die Schmelzdiagramme der Systeme *Bromoform-Benzol* und *o-Nitrobenzylchlorid-Benzol* zeigen keine Mol.-Verbb. an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 899—912. 20/4. [12/3.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Julius Schmidlin und Robert von Escher, *Hexahydrotriphenylmethan und seine Derivate*. Die OH-Gruppe des Hexahydrotriphenylcarbinols zeigt große Beweglichkeit, die aber wegen der Nachbarschaft des Cyclohexanringes keine Substitution zuläßt, sondern immer unter W.-Abspaltung zum Cyclohexylidendiphenylmethan führt. HCl bildet schon bei gelindesten Einw. den ungesättigten KW-stoff, ohne daß sich ein Carbonylchlorid isolieren läßt. Bei Einw. von HCl auf den ungesättigten KW-stoff oder direkt auf das Carbinol in der Hitze erhält man [Chlorcyclohexyl]-diphenylmethan, dessen Cl-Atom sehr fest gebunden ist:



Aus der großen Unbeständigkeit des Carbinolchlorids und Carbinolsulfats läßt sich auf die Unbeständigkeit der von Hexahydrotriphenylmethan sich ableitenden Farbstoffe schließen.

Hexahydrotriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_{11}$, durch Erhitzen von Hexahydrotriphenylcarbinol mit rotem Phosphor u. HJ (D. 1,96) im Einschlußrohr im Wasserbade oder durch Erwärmen des Carbinols mit Amylalkohol und Natrium; prismatische Krystalle aus h. A.; F. $56,5^\circ$. — Bei Reduktion mit Zink und Eg. liefert das Carbinol Diphenylcyclohexylidenmethan. Das Hexahydrotriphenylmethan ist in allen organischen Mitteln sl., etwas weniger leicht löst es sich in A.; bleibt in

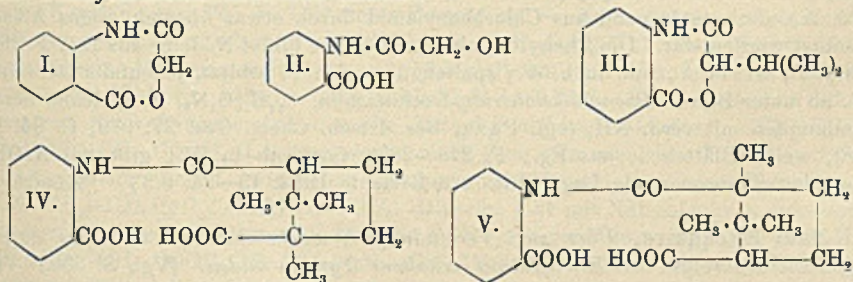
Berührung mit konz. H_2SO_4 vollkommen farblos und unl. — *Diphenylcyclohexylidenmetban*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_{10}$, durch Einleiten von HCl in die gelinde erwärmte Lsg. von Hexahydrotriphenylcarbinol in PAe.; durch Einleiten von HJ in die gekühlte äth. Lsg. des Carbinols; durch mehrstdg. Kochen des Carbinols mit Eg.; Krystalle; F. 83° . Addiert leicht Brom unter gleichzeitiger Bromsubstitution. — *Diphenylchlorcyclohexylmethan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{Cl}$; durch Einleiten von HCl in die sd. Bzl.-Lsg. von Diphenylcyclohexylidenmethan oder besser bei der Einwirkung von rauchender HCl im Rohr bei 100° auf das Carbinol oder den ungesättigten KW-stoff; farblose, blättrige Krystalle aus Ä.; F. $118\text{--}120^\circ$ (korr. $120\text{--}122^\circ$); wl. in PAe. und Lg.; besser l. in w. Ä.; ll. in Bzl. und Chlf. Spaltet bei längerem Kochen mit W. kein Halogen ab.

Diphenylbromcyclohexylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{Br}$, durch Erhitzen in Wasserbade von Hexahydrotriphenylcarbinol mit bei 0° gesättigter HBr im Einschlußrohr; kleine, farblose, glänzende Krystalle (aus A.); F. 123° (korr. 125°) unter Gasentw.; unl. in PAe. und Lg.; wl. in k. A. und Ä.; ll. in h. A., k. Bzl. u. Chlf. — *Symm. Dichlortetraphenyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}\cdot\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, durch Einw. von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Benzophenonchlorid. Wird die Mg-Verb. im Überschub verwendet, so erfolgt vollständige Entfernung des Chlors, und man erhält ausschließlich *Tetraphenyläthylen*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$. — *Hexahydroleukomalachitgrün*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, durch Erhitzen von p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol mit Dimethylanilin und ZnCl_2 und Behandeln mit W.; farblose, seidenglänzende, dünne Nadelchen (aus Ä.); F. $149\text{--}150^\circ$ (korr. $151,5\text{--}152,5^\circ$). Löst man ganz wenig Leukobase in Eg. u. setzt einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so tritt bald eine intensive Blaufärbung ein, die mit überschüssigem Bleisuperoxyd in eine violette und schließlich in eine schmutzigebraune Färbung übergeht. Beim Einleiten von Ozon in die konz. Lsg. der Leukobase in Eg. erfolgt Blaufärbung; durch längeres Einleiten wird die Lsg. grün, dann hellgelb. Die blauen Lsgg. lassen sich mit W. oder Eg. verd.; sie entfärben sich nach einiger Zeit. In anderen Solvenzien als Eg. läßt sich weder mit Ozon, noch mit PbO_2 die Blaufärbung erhalten.

Dioxyd des Hexahydroleukomalachitgrüns, $[\text{O}:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$, man versetzt Leukobase mit CAROSCHER S. und W., verdünnt nach mehrtägigem Stehen mit W. u. versetzt unter Kühlung mit überschüssigem NH_3 ; seidenglänzende Nadelchen aus Bzl.; F. 162° (korr. 165°) unter Aufschäumen; spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab; sl. in A.; zll. in h. Bzl., wl. in k. Bzl. und h. W., unl. in PAe., Lg., Ä. Färbt sich am Licht gelb; ziemlich hygroskopisch. Löst sich in SS., in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die auf Zusatz von W. wieder verschwindet. Mit PbO_2 und Eg. erfolgt Blaufärbung. — *Cyclohexyliden-[tetramethyldiaminodiphenyl]-methan*, $\text{C}_6\text{H}_{10}:\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 450; C. 1908. I. 846), wird, im Gegensatz zu früher, in vorzüglicher Ausbeute erhalten, wenn man Bromcyclohexan in die Mg-Verb. verwandelt, fein pulverisiertes Tetramethyldiaminobenzophenon einträgt und nach 60-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad mit verd. HCl zers.; Krystalle aus A.; F. $147\text{--}148^\circ$ (korr. $149\text{--}150^\circ$). Oxydiert man in Eg. mit PbO_2 , so entsteht eine tiefblaue Lsg., die mit NH_3 einen (getrocknet) olivgrünen Nd. gibt. — *p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_{11}$, man bringt Bromcyclohexan mit Mg und etwas Jod in absol. Ä. zur Rk., läßt Anisaldehyd zutropfen und zers. mit HCl ; lange, farblose Nadeln aus PAe.; F. 90° (korr. 92°); ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in k. PAe., mäßig l. in w. PAe. — Bei der Darst. wurde ein in großen, rötlichen Prismen krystallisierendes Nebenprod. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3$ vom F. 165° erhalten. — *p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinolchlorid*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_{11}$, durch Schütteln von p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol in Ä. mit konz. HCl ; Krystalle; F. 103° (korr. 104°); wl. in PAe., Lg. und A., leichter l. in Ä. und Bzl. Liefert, pulverisiert und 4 Stdn. mit W. gekocht, p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 889—99. 20/4. [12/3.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule und Privatlab. Dr. KELLER.) JOST.

J. D. Riedel, A.-G., *Über Acylierung von Aminosäuren und einige Ketolactimone.* In vorliegender Arbeit wird eine Reihe von Aminosäuren nach CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 433; C. 96. I. 201) acyliert, die erhaltenen SS. zum Teil in die Ketolactimone und diese in die zugehörigen Oxysäuren übergeführt. — In weiteren Verss. wurde die Acylierung von wss. Arylamino-säuresalzen mit Dicarbonsäureanhydriden, z. B. Bernstein- und Camphersäureanhydrid studiert. Nach den gewonnenen Resultaten scheint es, als ob die Anthranilsäure in manchen Fällen zur raschen Charakterisierung gewisser Dicarbonsäureanhydride geeigneter sei, als das Anilin. Das Phthal- und Citraconsäureanhydrid scheint zur Acylierung weit schlechter als die genannten geeignet zu sein; auch hier bilden sich anscheinend die entsprechenden Acylverb. sofort, es spaltet sich aber sehr schnell das eingetretene Radikal wieder ab. — Um zwischen Chlorylbenzamid und wss. Lsgg. von Aminosäuresalzen eine Umsetzung zu erzielen, die faßbare Prodd. liefert, muß der Reaktionsfl. so viel Alkali zugesetzt werden, daß nicht nur die Aminosäure, sondern auch das Chlorylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot Cl$, in das Alkalisalz übergehen kann. Da nun das Alkalisalz des Chlorylbenzamids nach HANTZSCH u. DOLFFUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 250; C. 1902. I. 522) nur unter Isomerisierung gebildet wird, entsprechend der Formel $C_6H_5 \cdot C(ONa) : N \cdot Cl$, so ergibt sich eine Komplikation, die darin ihren Ausdruck findet, daß als Endprod. der Umsetzung, z. B. mit anthranilsaurem Na nicht die o-Benzoylhydrazinobenzoessäure, sondern die isomere Phenyluraminobenzoessäure entsteht.



Experimentelles. *Chloracetyl-anthranilsäure*, $C_9H_9O_3Cl = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$, B. aus Anthranilsäure in wss. K_2CO_3 mit Chloracetylchlorid unter Kühlung; F. 184° ; ll. in A., Ä., Essigäther, h. W., h. Eg., h. Bzl., wl. in den drei letzten in der Kälte. — *Oxacetyl-anthranilsäurelacton*, $C_9H_9O_3N$ (I.), B. aus Chloranthranilsäure mit wss. Na_2CO_3 bei Siedetemp.; rötliche Blättchen, aus W., F. 200° . Gibt beim Lösen in verd. NaOH und Fällen mit verd. HCl *Oxacetyl-anthranilsäure* (*Glykolanthranilsäure*), $C_9H_9O_4N$ (II.); schwach rötlicher Nd., F. 181° . — *Isovalerianyl-anthranilsäure*, $C_{12}H_{15}O_3N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2CH(CH_3)_2$, B. aus Anthranilsäure in wss. Na_2CO_3 mit Isovaleriansäureanhydrid beim Erwärmen; farblose, prismatische Krystalle, aus Lg., beginnt bei 105° zu sintern, F. $114-115^\circ$; ist zuerst geruchlos, nimmt allmählich Amylgeruch an; spaltet bei 175° anscheinend noch kein CO_2 ab; Na- und K-Salz sind in W. ll. — *α -Bromisovalerianyl-anthranilsäure*, $C_{12}H_{14}O_3NBr = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$, B. aus Anthranilsäure in wss. Na_2CO_3 oder K_2CO_3 mit α -Bromisovalerianylbromid; weißer Nd., aus Lg., F. $147-148^\circ$; das Na-Salz ist sll. in W., ll. in A., Eg., Aceton, unl. in Bzl., Lg., Chlf., Ä. Die S. gibt in wss. $NaHCO_3$ bei Siedetemp. das *Lacton der α -Oxyisovalerianyl-anthranilsäure*, $C_{12}H_{13}O_3N$ (III.); Blättchen, aus W., F. 181° . Wird durch

Sodalsg. selbst beim Kochen nicht merkbar angegriffen. Gibt beim Lösen in verd. NaOH und Fällern mit HCl die α -Oxyisovaleranylanthranilsäure, $C_{12}H_{16}O_4N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$; Nadeln, aus W., F. ziemlich scharf 175°. Auch beim Erwärmen mit HCl, namentlich mit konz., scheint sich das Lacton III. aufzuspalten; wahrscheinlich wird aber hierbei der Lactonring an anderer Stelle, zwischen der NH- und CO-Gruppe aufgesprengt.

Succinanicarbonsäure, $C_{11}H_{11}O_5N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, B. aus Anthranilsäure in wss. K_2CO_3 mit Bernsteinsäureanhydrid unter Eiskühlung u. Versetzen mit verd. HCl; bräunliche, prismatische Krystalle, aus sd. W., F. 186°, sintert vorher; beim Schm. findet langsame Gasentw., wohl von CO_2 , statt; wird durch Kochen mit HCl in die Komponenten gespalten. Ist eine starke zweibasische S., wird aus Alkalisalzlsgg. mit Essigsäure nicht gefällt. — *Anthranoylcamphersäure*, $C_{17}H_{21}O_5N$ (IV. oder V.). B. aus Anthranilsäure in wss. K_2CO_3 mit einem Äquivalent Camphersäureanhydrid und Fällern mit HCl oder H_2SO_4 ; Nadelchen, aus Toluol oder viel h. W. oder 50%ig. Essigsäure, hält letztere hartnäckig zurück, F. 198—199°; wl. in h. Lg., unl. in PAe., ll. in Ä., A., Aceton, Eg., h. Chlf. Spaltet sich beim Erhitzen mit HCl in ihre Komponenten; ist wie die Succinanicarbonsäure eine sehr starke zweibasische Säure. Da die Camphersäure eine unsymmetrisch gebaute Dicarbonsäure ist, so können theoretisch zwei verschiedene Anthranoylcamphersäuren existieren entsprechend Formel IV. oder V.

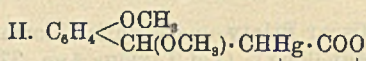
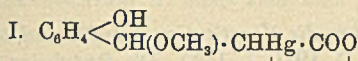
o-Phenyluraminobenzoessäure, $C_{14}H_{12}O_5N_2 = COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, B. aus Anthranilsäure in wss. Na_2CO_3 (s. Einleitung) mit Chlorylbenzamid beim Erwärmen u. Fällern mit verd. H_2SO_4 ; als Nebenprod. entsteht *Phenylbenzoylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Nadelchen, F. 206—208°, unl. in Ä., Alkalien, W., wl. in k. A.), der anscheinend aus Chlorbenzylamid durch etwas überschüssiges Alkali gebildet worden war. Die Phenyluraminobenzoessäure bildet Nadeln, aus Eg., F. 190 bis 192°; wl. in Ä., unl. in h. W.; spaltet, über den F. erhitzt, jedenfalls teilweise W. ab unter B. von *Phenyldiketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$, desgleichen beim Eindampfen mit verd. NH_3 (vgl. PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 979; C. 94. I. 998), weiße Blättchen, aus Eg., F. 278—280°, fast unl. in W.; gibt mit NaOH eine blau fluoreszierende Lsg. (RIEDEL'S Berichte 1912. 13—24. 9/3.) BUSCH.

Paul Macquaire, *Über zwei Verbindungen, welche das Jod und das durch tryptische Hydrolyse der Eiweißkörper erhaltene Tyrosin bilden.* (Vgl. S. 500.) Vf. hat aus Jod und reinem Tyrosin tryptischen Ursprungs direkt 2 Verbb. erhalten, von denen die eine, weiße Nadeln, F. 197°, l. in h. W., identisch ist mit dem l. c. beschriebenen Dijodtyrosin. Das zweite, etwas weniger Jod (45,36% anstatt 57,01%) enthaltende Prod. ist amorph, dunkler gefärbt u. in h. W. unl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 938—39. [9/4. *]) DÜSTERBEHN.

Einar Billmann, *Untersuchungen in der Cumaringruppe.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2571; 43. 573; C. 1902. II. 569; 1910. I. 1022) gefunden, daß Äthylenderivate, welche zwei elektronegative Gruppen in cis-Stellung tragen, ebenso wie die einfachen Äthylenderivate komplexe Mercuriverbb. bilden, während solche mit zwei elektronegativen Gruppen in trans-Stellung diese Fähigkeit nicht besitzen, wobei der Grad der Elektronegativität der transgestellten Gruppen in hohem Grade mitbestimmend ist. Vf. hat jetzt die beiden cis-Verbb. *Cumarin* und *Methylcumarsäure* und die beiden trans-Verbindungen *Cumarsäure* und *Methylcumarsäure* gegen Mercurisalze geprüft. In der Tat reagierte *Methylcumarsäure* glatt, während *Cumarin* wider Erwarten gar nicht reagierte. Vf. erklärt dies mit der Annahme, daß *Cumarin* keine wirkliche Äthylendoppelbindung enthält. Andererseits reagieren *Cumarsäure* u. *Methylcumarsäure*, die gewöhnlich

als trans-Verbb. angesehen werden, mit Mercuriverbb. Dies stimmt damit überein, daß die Cumarsäure weit weniger sauer ist als Zimtsäure. Die Quecksilberverbb. werden durch Alkalien, Ammoniak und durch Chlorionen nicht gespalten, dagegen geben sie mit Jodionen Quecksilberjodid und werden auch von Schwefelwasserstoff zers. Bei letzterer Rk. liefert die Mercuriverb. der Cumarsäure glatt *β-Methoxymellilotsäure*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die Umwandlung des Cumarins in Cumarsäure ließ sich folgendermaßen aufklären. Löst man Cumarin in Natriumalkoholat und versetzt sofort mit verd. Eg., so fällt nur unverändertes Cumarin, läßt man aber die Lsg. von Cumarin in Natriummethylat erst einige Stunden stehen und setzt dann W. und später verd. Eg. zu, so erhält man neben Cumarin u. Cumarsäure *β-Methoxymellilotsäure*, deren Methylester also als Zwischenprod. entsteht. Bei weiterer Einw. von Alkoholat spaltet das methoxymellilotsaure Methyl wieder Alkohol ab. Der reaktionsfähige, maleinoide Cumarinsäuremethylester lagert also erst Alkohol an, bei dessen Wiederabspaltung der stabilere, fumaroide Cumarsäureester gebildet wird.

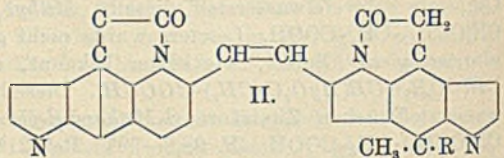
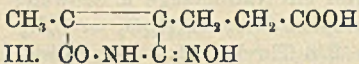
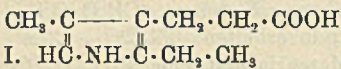


Experimenteller Teil. *Komplexe Quecksilberverbb. in der Cumarinreihe.* (Mitbearbeitet von Ulla Starcke.) *Anhydrid der β-Methoxy-α-oxyquecksilbermellilotsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Hg}$ (I.). Aus Cumarsäure u. Mercuriacetat in Methylalkohol. Weißer, mikrokryst. Nd.; swl. in indifferenten Lösungsmitteln, ll. in Ammoniak u. Natronlauge. Zers. sich, ohne zu schm. — *β-Methoxymellilotsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus vorstehender Verb. und Schwefelwasserstoff in alkal. Lsg. Krystalle aus W. F. 123° unter Zersetzung. — *Zwei isomere Anhydride der β-Methoxy-α-oxyquecksilbermethylestermellilotsäuren*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Hg}$ (II.). Aus Methylcumarsäure, bezw. Methylcumarsäure mit Methylalkohol und Mercuriacetat. Weiße, mikrokryst. Ndd. von verschiedener Löslichkeit in Alkali. Beide geben in alkal. Lsg. mit Schwefelwasserstoff dieselbe *Methyl-β-methoxymellilotsäure*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Letztere wurde nicht ganz rein erhalten. F. 82°. — *Zimtsäuremethylester* liefert, wie schon bekannt, mit Mercuriacetat eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{HgO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$. Dieselbe gibt mit Natronlauge u. Schwefelwasserstoff neben Zimtsäure *β-Methoxy-β-phenylpropionsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. F. 98,8–99°. Bei 21° in 276 Tln W. l. — *Zimtalkohol* liefert mit Methylalkohol Chlorammonium, u. Mercuriacetat eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{HgClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{HgCl}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Weißer Nd. Krystalle aus Bzl. F. 121°; l. in A., wl. in W., ll. in Natronlauge.

Umlagerung des Cumarins in Cumarsäure. (Mitbearbeitet von Agnes Hoff.) Wenn man Cumarin mit 2 Mol. Natriummethylat in Methylalkohol unter Kühlung löst und nach 8 Stdn. mit W. versetzt, erhält man neben Cumarin, Cumarsäuremethylester und Cumarsäure *β-Methoxymellilotsäure*. Krystalle aus Bzl. F. 123°; zll. in W. Gibt mit FeCl_3 blauviolette Färbung. — $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$. Weißer, mikrokryst. Nd. Die S. läßt sich mit Methylalkohol u. HCl nicht esterifizieren, sondern liefert Cumarsäuremethylester. — *β-Methoxymellilotsäuremethylester*. Aus dem Silbersalz und Methyljodid. Nicht unzers. destillierbares Öl. Liefert beim Kochen mit Natriummethylatlg. Cumarsäuremethylester. — *β-Äthoxymellilotsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Aus Cumarin und Natriumäthylat. Krystalle aus Lg. F. 98°. — Cumarin liefert mit 1 Mol. Natriummethylat *Cumarsäuremethylester*. *Cumarsäureäthyl- und -methylester* zeigen Polymorphie. So läßt sich ersterer neben der gewöhnlichen Form vom F. 87° noch in einer Form vom F. 72° erhalten. (LIEBIGS Ann. 388. 259–79. 23/4. [26/1.] Kopenhagen. Chem. Lab. der Univ.)

Paul Sabatier und M. Murat, *Direkte Hydrierung der Benzoesäureester durch Katalyse: Darstellung der Hexahydrobenzoesäureester*. Wenn man Benzoesäuremethylester bei 210—225° in Ggw. von Ni zu hydrieren versucht, so erzielt man sehr schlechte Resultate; die Fixierung des H hört sehr bald auf, weil sich das Ni mit einer dünnen Schicht von Benzoat bedeckt. Führt man die Hydrierung aber bei 180° in Ggw. von sehr viel H aus, so erhält man glatt den *Hexahydrobenzoesäuremethylester*, $C_6H_{11} \cdot COOCH_3$, Kp. 183°. In analoger Weise wird bei 180° der *Hexahydrobenzoesäureäthylester*, Kp. 196°, $D_{16}^{16} 0,962$, $n_D^{16} = 1,452$, Mol.-Refr. 43,7, ber. 43,2, bei 200—205° der *Hexahydrobenzoesäureisoamylester*, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp. 247°, $D_{18}^{18} 0,934$, $n_D^{18} = 1,458$, Mol.-Refr. 57,5, ber. 57,0, erhalten. Bei der Verseifung dieser Ester entsteht die *Hexahydrobenzoesäure*, (*Cyclohexancarbonsäure*), von sehr unangenehmem Buttersäuregeruch, F. 31°, Kp. 232°; das Ca-Salz bildet in k. W. wl. Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 922—25. [9/4.*].) DÜSTESBEHN.

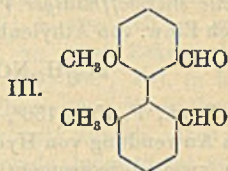
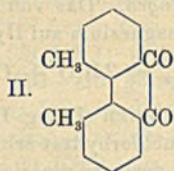
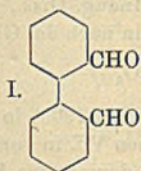
Oscar Piloty und Edmund Dormann, *Über die Konstitution des Blutfarbstoffs*. (II. Mitteilung.) (Vgl. LIEBIGS Ann. 377. 314; C. 1911. I. 152.) Die Reduktion des *Hämins* mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium ist schon früher von NENCKI und ZALESKI untersucht worden, hatte aber bisher nur basische Reduktionsprodd., das sogenannte *Hämopyrrol* geliefert. Um ein Gesamtbild von dem Zerfall des *Hämins* zu erhalten, haben daher die Vf. diese Reduktion von neuem untersucht. Sie konnten hierbei, neben einem noch unaufgeklärten eisenhaltigen Nd., der wahrscheinlich *Hämatopyrrolidinsäure* enthält, ein Säuregemisch erhalten, aus dem die schon früher beschriebene *Phonopyrrolcarbonsäure* und eine neue Säure isoliert werden konnten. Diese neue S. wird als *Xanthopyrrolcarbonsäure* bezeichnet und hat vielleicht die Konstitution I. Hiernach könnte man die früher gegebene Konstitutionsformel des *Hämins* usw. nach dem Schema II. ergänzen.



Experimentelles. *Hämin* liefert bei der Reduktion mit Eg., Jodwasserstoffsäure u. Jodphosphonium *Hämopyrrol*, *Hämatopyrrolidinsäure*, *Phonopyrrolcarbonsäure* und *Xanthopyrrolcarbonsäure*. Letztere beiden werden als Pikrate isoliert und getrennt. — *Phonopyrrolcarbonsäure*, $C_9H_{15}O_2N$ (l. c.). Rötliche, prismatische Nadeln aus W. F. 125°. — Pikrat, $C_{16}H_{16}O_6N_4$. Prismatische Blättchen. F. 157° (nicht wie früher angegeben 148°). Die *Phonopyrrolcarbonsäure* liefert mit verd. Schwefelsäure u. Natriumnitrit das *Halboxim der Hämatinsäure*. Feine Schuppen. F. 246° (früher angegeben 242°). — *Xanthopyrrolcarbonsäure*, $C_{10}H_{15}O_2N$ (l. 2). Schwach rötliche, flach abgestumpfte Prismen aus W. F. 105°; zwl. in W., ll. in A. und Ä. — Pikrat, $C_{16}H_{16}O_6N_4$. Hellgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln aus A. F. 142,5°. Die *Xanthopyrrolcarbonsäure* liefert mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit ein *Oxim* $C_8H_{10}O_4N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ (III). Farblose Blättchen aus W. F. 201—202° unter Zers. — *Hämatoporphyrin* hat das Mol.-Gew. 1168.

Zum Schluß gehen die Vf. noch auf eine kürzlich (S. 1470) erschienene Arbeit von HANS FISCHER und BARTHOLOMÄUS ein, deren Resultate sich ungezwungen aus den von den Vf. angenommenen Formeln erklären lassen. (LIEBIGS Ann. 388. 313—29. 23/4. [5/3.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

Fritz Mayer, *Aufbau von Phenanthrenchinonen*. Vf. hat in vorliegender Arbeit den Diphenyl-*o,o'*-dialdehyd (I.), der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2304; C. 1911. II. 1140) als Oxim dargestellt wurde, rein dargestellt und ihn durch Einw. von alkoh.-wss. KCN-Lsg. in Phenanthrenchinon übergeführt. Ein Vers., diese Rk. auf Methoxydiphenyldialdehyd zu übertragen, mißlang, er gelang aber beim Dimethyldiphenyldialdehyd, aus dem die Verb. II. erhalten werden konnte. — Die Darst. des Dialdehyds III. gelang aus dem Methoxynitroaldehyd über das Monoxim, Reduktion desselben mit Eisenvitriol, Überführung in das Jodid nach SANDMEYER etc. Zur *Reduktion der Nitrobenzaldoxime* erwies sich die Verwendung von Eisenvitriol als sehr zweckmäßig; nur muß man die Einw. in der Kälte vor sich gehen lassen, KOH oder NaOH verwenden, stets für geringen Überschuß des Alkalis sorgen und die reduzierte Lsg. mit CO_2 fällen; auch ist es angebracht, die alkal. Lsg. des Oxims zu der schon erfolgten Fällung des Eisensulfats mit Alkali zu geben. — Verss., aus Isophthalaldehyd Körper mit dem Gerippe des Pyrens aufzubauen, führten nicht zum Ziel.

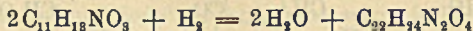


Experimenteller Teil. *2,2'*-Di-[(phenylimidomethyl)-biphenyl] (*o,o'*-Dibenzalanilin), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^2$, B. aus *o*-Jodbenzalanilin (I. c.) mit Naturkupfer C im Wasserstoffstrome im Metallbade bei 160–180°; Krystalle, aus Lg., F. 98–99°; ll. in A., Methylalkohol, Bzl., wl. in k., ll. in h. Lg. — Gibt in wenig h. A. mit HCl und Fällern der h. Lsg. mit W. *Diphenyl-o,o'*-dialdehyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I.); weiße Krystalle, aus Lg., F. 67°. — Die Angabe von KENNER, TURNER (S. 244), daß die Benzoinkondensation dieses Aldehyds nicht gelingt, ist unzutreffend, er gibt vielmehr in A. mit KCN in W. bei Siedetemp. ein grünes, amorphes Prod., das beim Lösen in Eg. in *Phenanthrenchinon* übergeht; *Monoxim*, F. 158°. — *2-Amino-3-methoxybenzaldoxim*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, B. aus der entsprechenden Nitroverb. mit Eisenvitriol (vgl. die Einleitung); schwach gelb gefärbte Nadeln, aus Methylalkohol, F. 136–137°. — *2-Jod-3-methoxybenzaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$, B. aus dem Aminoaldehyd in wenig h. Eg., Gießen in auf –5° abgekühlte HCl (D. 1,19), Behandlung mit NaNO_2 und einer konz. Lsg. von KJ; schwach gelb gefärbte Nadeln, aus Methylalkohol, F. 86–87°. — *2-Jod-3-methoxybenzalanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ONJ}$, B. mit Anilin bei Wasserbadtemp.; graue, undeutliche Krystalle, aus A., F. 107–108° unter vorherigem Erweichen. — *2,2'*-Di-[(phenylimidomethyl)-6,6'-dimethoxybiphenyl], $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_3\text{O})^2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^2(\text{OCH}_3)^2$, B. aus dem Jodaldehyd mit Naturkupfer im Wasserstoffstrome bei ca. 200°; braune Krystalle, aus Methylalkohol, F. 142°. — *6,6'*-Dimethoxydiphenyl-2,2'-dialdehyd, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (III.), B. aus dem Anilinderivat in A. mit wenig HCl in der Wärme; weiße Nadeln, aus Lg., F. 120°.

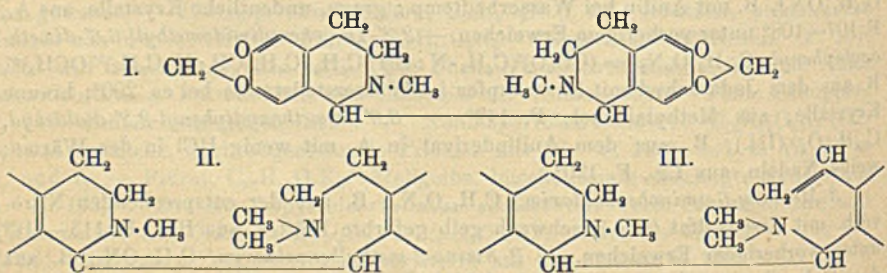
3-Methoxy-6-aminobenzaloxim, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, B. aus der entsprechenden Nitroverb. mit Eisensulfat (s. o.); schwach gelb gefärbte Blätter, aus Bzl., F. 115–116° unter vorherigem Erweichen. — *2-Amino-3-methylbenzaloxim*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$, B. aus dem Oxim des zugehörigen Nitrotoluyaldehyds auf dieselbe Weise; verfilzte Nadeln, aus Bzl. oder Methylalkohol, F. 127°. — *2-Jod-3-methylbenzaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{OJ}$, B. aus dem Aminoaldehyd wie die 3-Methoxyverb. (s. o.); fast weiße Nadeln, aus Methylalkohol, F. 83–84°. — *2-Jod-3-methylbenzalanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NJ}$, undeutliche Krystalle, aus Methylalkohol, F. 73°. — *6,6'*-Dimethyldiphenyl-2,2'-dialdehyd, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, B. aus

vorstehender Verb. mit Naturkupfer C im Wasserstoffstrom bei 210° und Kochen des Reaktionsprodd. in A. mit wenig HCl; schwach gelb gefärbte Nadeln, aus Lg., F. 111°. — Der Aldehyd gibt in A. mit KCN in W. bei Siedetemp. das 4,5-Dimethylphenanthrenchinon, $C_{16}H_{12}O_2$ (II.); braunrote Krystallblätter, aus Bzl., F. 222 bis 223°; die Mutterlauge hinterließ beim Fällen mit W. sehr wenig eines ungefärbten Körpers. Das Chinon ist l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. — *Isophthalaldehyd* gibt in h. A. mit KCN in W. bei 50° ein Kondensationsprod., schwach gelbe, amorphe Substanz nach dem Auswaschen mit H_2SO_4 -haltigem W., das die Zus. $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$ hat, aus dem aber das Mol. W., das nach der Analyse angenommen werden mußte, nur zum kleinen Teil ausgetrieben werden konnte. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 2%ig. Lsg. in Ggw. von NaOH entsteht anscheinend Isophthalsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1105—13. 20/4. [30/3.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. des Physik. Vereins der Akad.) BUSCH.

Martin Freund und Keita Shibata, Über das Bihydrohydrastinin, ein Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. Das von RETZ (Inaug.-Diss., Erlangen 1905) durch Einw. von Äthylenbromidmagnesium auf Hydrastinin nach der Gleichung:



erhaltene Prod., F. 155—156°, das LEDERER (Inaug.-Diss., Gießen 1909) in analoger Weise bei Anwendung von Hydrastininchlorhydrat erhielt, haben Vf. in vorliegender Arbeit in zwei stereoisomere Prodd. zerlegt, die sie analog den in der Kotarninreihe erhaltenen Prodd. (vgl. FREUND, KUPFER, LIEBIGS Ann. 384. 1; C. 1911. II. 1732) Bihydrohydrastinin und Isobihydrohydrastinin nennen. Die Konstitution der beiden Verb. ist durch die Formel (I.) auszudrücken, deren zwei asym. C-Atome das Auftreten von zwei Stereoisomeren voraussehen lassen. Das eine Stereoisomere sollte, wie bei der Weinsäure, eine spaltbare Racemform, das andere eine durch intramolekulare Kompensation optisch-inaktive Mesoform sein. Es ist aber anzunehmen, daß die Verhältnisse hier ebenso liegen, wie beim Bihydrokotarnin (vgl. l. c.), daß nämlich beide Isomere nicht spaltbare, inaktive Mesoformen darstellen. Da in je einer Hälfte des Moleküls der am asym. C hängende H und die am N befindliche CH_3 -Gruppe in cis- oder trans-Stellung in bezug auf die Ebene des reduzierten Pyridinringes sich befinden können, ließe sich dadurch, daß 2 cis- oder trans-Hälften sich zu einem Mol. vereinigen, die Existenz zweier isomerer, nicht spaltbarer Mesoformen erklären. — Die Monojodmethylate der beiden Basen lassen sich in des-Basen überführen, für welche die beiden Formeln (II.) und (III.) in Betracht kommen.



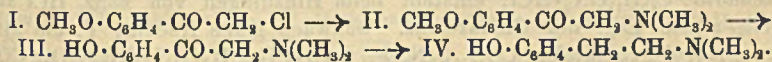
Experimenteller Teil. Rohes Bihydrohydrastinin, B. aus 1 Mol. Hydrastininchlorhydrat mit 3 Mol. Äthylenbromidmagnesium bei Siedetemp. und Zers. mit Eis u. HCl. Die Trennung der beiden Isomeren wurde durch Krystallisation des Bromhydrats aus W. oder des Bitartrats aus absol. A. bewerkstelligt. —

Bihydrohydrastinin, $C_{22}H_{24}N_2O_4$ (I.); zugespitzte Prismen, aus absol. A., F. 163°; 1 g l. in ca. 40 ccm sd. absol. A. Bromhydrat: Nadeln, aus absol. A., zers. sich, bei 120° getrocknet, bei 238—239°; 1 g l. in ca. 40 ccm sd. W., swl. in k. W. Jodhydrat: Nadelchen, aus absol. A., F., bei 120° getrocknet, 238—239°; swl. in k. W. Chlorhydrat: Plättchen und Prismen, aus absol. A., zwl. in k. W. Sulfat: Plättchen, aus absol. A., F. 255—256°, ll. in W. Bitartrat, Nadeln, aus A., F., bei 110° getrocknet, 158—159°; wl. in A. — *Isobihydrohydrastinin*, $C_{22}H_{24}N_2O_4$ (I.), rhombische Tafeln oder Prismen, aus absol. A., F. 175—176°; 1 g l. in ca. 100 ccm sd. absol. A., die Mischung mit seinem Isomeren beginnt bei 144° zu sintern u. schm. bei 155—156° (vgl. die Einleitung). Bromhydrat: Nadeln, aus absol. A., F., getrocknet bei 120°, 212—213°; 1 g l. in ca. 25 ccm sd. W. Jodhydrat, Nadelbüschel, aus absol. A., F. 207—208°, wl. in k. W. Chlorhydrat, Plättchen, aus absol. A., zll. in k. W. Sulfat: Nadeln, aus absol. A., F. 250—251°, ll. in W. Das Bitartrat ist sll. in A. Das Isobihydrohydrastinin wird beim Erhitzen auf 176° zum Teil in das isomere Bihydrohydrastinin umgelagert.

Monojodmethylat des Bihydrohydrastinins, B. mit CH_3J auf dem Wasserbade, Prismen, aus verd. A., F. 218° unter Zers. Es ist l. in verd. HCl u. gibt mit KJ ein Jodhydrat, $C_{22}H_{24}N_2O_4, CH_3J, HJ$: rhombische, an zwei Ecken abgestumpfte Tafeln, aus h. W., F., bei 110—120° getrocknet, 205—206°, swl. in h., absol. A. Das durch Behandlung dieses Jodmethylats mit Silberoxyd u. Verkothen mit Alkali gewonnene *des-N-Methylbihydrohydrastinin* (III.?) konnte nur als zähes Öl erhalten werden, es addierte sehr leicht CH_3J , das resultierende Jodmethylat zers. sich bei der Behandlung mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin. — *Monojodmethylat des Isobihydrohydrastinins*, $C_{22}H_{24}N_2O_4, CH_3J$, B. analog der isomeren Verb., rhombische Tafeln u. Prismen, aus verd. A., F. 235—236°. Ihr Jodhydrat bildet aus absol. A. rhombische Tafeln, F. 228—229°. Das aus dem Isobihydrohydrastininmonoiodmethylat erhaltene *des-N-Methylisobihydrohydrastinin* (III.), $C_{22}H_{24}N_2O_4$, bildet aus Chlf. u. Methylalkohol monokline Tafeln, F. 175—176°; das Chlorhydrat ist sll. in W., das Jodhydrat schm., bei 110—120° getrocknet, bei 151—152°. Das *des-N-Methylisobihydrohydrastinin* addiert CH_3J erst bei 3-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100°, das *Jodmethylat* bildet aus absol. A. Nadeln, F. 189 bis 190° unter Zers., es spaltet beim Kochen mit Alkali kein Trimethylamin ab, ist in SS. lösl. und daraus durch NH_3 fällbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 855 bis 861. 20/4. [16/3.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. des physik. Vereins und der Akademie.)

BUSCH.

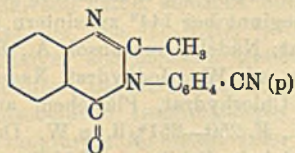
Hugo Voswinkel, *Über eine neue Synthese des Hordenins*. Das zu einer allgemeinen Synthese der Oxyphenyläthylaminbasen anwendbare Verf. verläuft im Sinne nachstehender Reihenfolge:



p-Methoxyphenyldimethylaminomethylketon (II.), B. aus *p*-Chlormethylanisylketon (I.) u. 33%ig. alkoh. Dimethylaminlg. im geschlossenen Gefäß u. Abdunstenlassen der Lsg. nach 24 Stdn. im Vakuum bei Zimmertemp.; farbloses Öl, erstarrt in einer Kältemischung, F. gegen 30°. $C_{11}H_{16}O_2N \cdot HJ$: farblose Krystallprismen, aus W., F. 150°. — *p-Oxyphenyldimethylaminomethylketon* (III.), B. aus dem Jodhydrat von (II.) mit HJ (D. 1,7) u. P bei Siedetemp. und Abscheidung der freien Base mit Silberoxyd und H_2S ; farblose Prismen, aus Ä. + Lg., F. 142°; wl. in Ä. $C_{10}H_{14}O_2N \cdot HJ$: weiße Nadelchen, aus Aceton-Ä. + wenig absol. A., F. 176°. — [*p*-Oxyphenyläthyl]-dimethylamin (*Hordenin*) (IV.), B. aus dem Jodhydrat von (III.) mit HJ (D. 1,96) und P im Rohr bei 125°; F. 118°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45.

1004—6. 20/4. 1912. [28/11. 1911.] Berlin. Organ. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Marston Taylor Bogert und George Denton Beal, Untersuchungen über Chinazoline. (29. Mitteilung.) *Eine weitere Studie über die Stilbazole, Hydrazone und Schiffschen Basen der 4-Chinazolongruppe.* (28. Mitteilung vgl. S. 1028.) Teil I. Herst. von Chinazolonen. *2-Methyl-3-p-cyanphenyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}ON_3 =$



Aus äquimolekularen Mengen von Aminobenzonitril u. Acetantranil beim 1-stdg. Erhitzen auf 150° . Aus A. umkrystallisiert, resultieren Prismen von schwacher Rosafärbung. F. 240° (korr.). — *2-Methyl-3-p-carboxyphenyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{12}O_3N_2 =$ $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot$

CH_3 . Aus dem Nitril durch Kochen mit einer 10% ig. KOH-Lsg. Die S. wird aus verd. A. umkrystallisiert und bildet kurze, gelbliche Nadeln, die bei 259° (korr.) schmelzen. Die S. gibt beim Erwärmen unter CO_2 -Austritt Methylphenylchinazolon (F. 145°). Der Äthylester der S. $C_{18}H_{16}O_3N_2$ wird aus Äthyl-p-aminobenzoat und Acetantranil erhalten, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen für eine Stde. auf 100° . Goldgelbe Prismen, die beim Rekrystallisieren fast farblos werden. F. $172-173^\circ$ (korr.). — *2-Methyl-3-p-anisyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{14}O_2N_2 =$ $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot CH_3$. Aus p-Anisidin und Acetantranil bei 150° . Aus A. farblose, hexagonale Prismen, F. 170° (korr.). — *2-Methyl-3-p-phenäthyl-4-chinazolon*, $C_{17}H_{16}O_2N_2 =$ $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot CH_3$.

Auf analoge Weise darstellbar. Aus Ä. Nadeln von schwacher Rosafärbung, die an der Luft dunkel werden, F. 148° (korr.). Löslich in A. und Ä., unl. in W. Wegen der schlechten Löslichkeit nicht als antipyretisches Mittel verwendbar. — *Monosulfosäure*, $C_{17}H_{16}O_6N_2S$. Aus der vorgenannten Verb. und H_2SO_4 (15 cem konz. + 30 cem rauchende S.) durch 2-stdg. Erhitzen auf 100° . Kleine, graue Kristalle, die bis 300° nicht schmelzen. Das Na-Salz bildet ein graues Pulver, bis 300° nicht schmelzbar, in W. mit wenig Geschmack ll. — *2-Methyl-3-benzyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{14}ON_2 =$ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \cdot CH_3$. Aus äquimolekularen Mengen von Benzylamin und Acetantranil durch Erhitzen für $\frac{1}{2}$ Stde. auf 150° . Farblose Flocken aus A., F. 123° (korr.).

II. Kondensationen von Aldehyden mit 2-Methyl-4-chinazolonen, die keine primäre Aminogruppe enthalten. Einfache Styrylchinazoline. *2-Styryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{13}ON_2 =$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH$. Das *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{12}ON_2 \cdot HCl$, entsteht beim Hinzufügen von konz. HCl zur gesättigten alkoh. Lsg. des Chinazolons. Schwach gelbe Nadeln, F. um 310° . — *6-Nitro-2-styryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}O_3N_3 =$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH$.

Durch Nitrierung des zugehörigen Chinazolons erhalten. [5 g Chinazolon + 50 cem HNO_3 (D. 1,52).] Aus Eg. kurze, gelbe Nadeln vom F. $323-325^\circ$ (unkorr.). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolon resultiert die gleiche Verb. $C_{16}H_{11}O_3N_3$, woraus hervorgeht, daß die NO_2 -Gruppe in die 6-Stellung eingetreten ist. Es scheint demnach der Benzolring des Chinazolinkernes leichter nitriert zu werden als die Styrylgruppe. — *2-o-Nitrostyryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}O_3N_3 =$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CONH$. Aus o-Nitrobenzaldehyd u. 2-Methyl-4-chinazolon durch Erhitzen auf 180° . Kleine, gelbliche Nadeln, F. 300° (unkorr.) aus Eg. — *2-p-Nitrostyryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$. Auf analogem Wege darstellbar.

Hellgelbe, mikroskopische Nadeln, F. 350° (unkorr.). — *6-Nitro-2-p-nitrostyryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH$. Durch Nitrierung von 2-Styryl-4-chinazolon (5 g Substanz mit 60 cem rauch. HNO_3 u. 30 cem konz. H_2SO_4). In h. Eg. swl. orangegelbe M., F. 335° (unkorr.). Die gleiche Verb. wird durch Erhitzen von 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolon u. p-Nitrobenzaldehyd (4 Stdn. auf 200°) erhalten. — *Monobrom-2-styryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{11}ON_2Br$. Durch Bromieren von 2-Styryl-4-chinazolon mit Brom in Eg. Aus A. umkrystallisiert, gelbe Nadeln, die sich um 345° langsam zersetzen. Aus der B. von HBr ist auf eine Substitution, nicht auf eine Addition zu schließen. — *Dibrom-2-styryl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$. Durch Mischen h., essigsaurer Lsg. des Chinazolons u. Brom. Farblose, amorphe M. aus A., bis 300° nicht schmelzend. Auch hier tritt die B. von HBr auf.

2-Styryl-3-methyl-4-chinazolon, $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \cdot CH_3$. Aus 2,3-Dimethyl-4-chinazolon u. Benzaldehyd (vgl. BOGERT, BEAL, AMEND, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1654; C. 1911. I. 326). — *2-Styryl-3-äthyl-4-chinazolon*, $C_{18}H_{16}ON_2$. Aus 2-Methyl-3-äthyl-4-chinazolon und Benzaldehyd (1 Stde. auf 150° erhitzt). Aus A. Büschel schwachgelber Nadeln, F. 125° (korr.). — *2-Styryl-3-phenyl-4-chinazolon*, $C_{22}H_{16}ON_2$, aus 2-Methyl-3-phenyl-4-chinazolon u. Benzaldehyd bei 180°. Aus A. kurze, citronengelbe Nadeln vom F. 201° (korr.). — *2-Styryl-3-p-tolyl-4-chinazolon*, $C_{23}H_{18}ON_2$, aus 2-Methyl-3-p-tolyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 180°, aus A. kleine, schwachgelbe Nadeln vom F. 197° (korr.). — *2-Styryl-3-benzyl-4-chinazolon*, $C_{23}H_{18}ON_2$, aus 2-Methyl-3-benzyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 190°, aus A. kleine, schwachgelbe, sich verfilzende Nadeln vom F. 142° (korr.). — *2-Styryl-3-p-anisyl-4-chinazolon*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$, aus 2-Methyl-3-p-anisyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 180°, aus A. kleine schwachgelbe, sich verfilzende Nadeln vom F. 223° (korr.). — *2-Styryl-3-p-phenäthyl-4-chinazolon*, $C_{34}H_{20}O_3N_2$. Aus 2-Methyl-3-p-phenäthyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 160°; aus A. kleine, schwachgelbe Krystalle vom F. 204° (korr.). — *2-Styryl-3-α-naphthyl-4-chinazolon*, $C_{26}H_{18}ON_2$, aus 2-Methyl-3-α-naphthyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 160°, aus A. kurze, gelbliche Nadeln vom F. 187° (unkorr.). — *2-Styryl-3-β-naphthyl-4-chinazolon*, $C_{26}H_{18}ON_2$, aus 2-Methyl-3-β-naphthyl-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 160°, aus A. kurze, gelbliche Nadeln vom F. 240° (unkorr.). — *2-Styryl-3-anilin-4-chinazolon*, $C_{22}H_{17}ON_2$, aus 2-Methyl-3-anilin-4-chinazolon und Benzaldehyd bei 180°, aus A. dichte, körnerartige, cremefarbige Krystalle vom F. 217° (unkorr.). Verss., 2-Methyl-3-anilin-4-chinazolon mit Salicylaldehyd zu kondensieren, sind fehlgeschlagen. — *2-o-Hydrosystyryl-3-phenyl-4-chinazolon*, $C_{22}H_{16}O_2N_2 : HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$, aus 2-Methyl-3-phenyl-4-chinazolon und Salicylaldehyd bei 190°, aus Alkohol kurze, citronengelbe Prismen vom F. 270° (unkorr.). — *2-Methylendioxystyryl-4-chinazolon*, $C_{17}H_{12}ON_2 = CH_2 \langle \text{O} \rangle C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH$, aus 2-Methyl-4-chinazolon u. Piperonal, bei 180° aus A. (swl. in A.) kleine, sich leicht verfilzende Nadeln von schwachgelber Färbung, F. 305° (unkorr.). Die Krystalle zeigen triboelektrische Eigenschaften. — *2-Phenylbutadienyl-4-chinazolon*, $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \cdot H$, aus Zimtaldehyd und 2-Methyl-4-chinazolon bei 190°. Lange, gelbe Nadeln aus A., F. 257–258° (unkorr.).

III. Kondensationen von Aldehyden mit Amino-2-methyl-4-chinazolonen (vgl. BOGERT, BEAL, AMEND, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1654; C. 1911. I. 326). *2-Styryl-3-acetamino-4-chinazolon*, $C_{18}H_{16}O_2N_3$. Entsteht einmal bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das entsprechende Styrylaminochinazolon u.

aus Methylacetaminochinazolon und Benzaldehyd. Aus A. resultieren Nadeln von schwacher Rotfärbung, F. 259° (unkorr.). Bei der Einw. von Citral, Furfural, Glyoxal u. Acetophenon auf 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon wurden keine einheitlichen Prodd. erhalten. Bei der Einw. von Benzil auf 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon entsteht eine Verb. $C_{23}H_{15}ON_3 = C_6H_4 \begin{cases} N : C-CH : C \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot N - N : C \cdot C_6H_5 \end{cases}$. Gelbe, körnige, swl.

M. unter Zers. bei 292° schmelzend. 2-Amino-4-chinazolon reagiert nicht mit Benzaldehyd; 3- und 7-Amino-4-chinazolon reagieren im Gegensatz zum 2-Amino-4-chinazolon sehr leicht mit Benzaldehyd. 2-Methyl-4-chinazolon ist vergebens mit Äthyl-oxalat in Rk. zu bringen versucht worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 516 bis 524. April. [2/2.] New York City. HAVEMEYERS Lab. of Columbia Univ.)

STEINHORST.

Marston Taylor Bogert und George Augustus Geiger, Untersuchungen über Chinazolone. (30. Mitteilung.) *Eine Studie über die Bromierung und Nitrierung von 4-Chinazolonen; die entsprechenden Aminochinazolone und einige andere neue 4-Chinazolone.* (29. Mitteilung vgl. vorsteh. Ref.) Die 4-Chinazolone lassen sich nicht leicht bromieren und nitrieren. Eine Bromierung mit Brom in wss. KBr-Lsg. oder Eg. führte zu keinem Ergebnis. Resultate werden erst durch Verwendung des JUVALTASchen Verf. (vgl. DRP. 50177) der Bromierung in konz. H_2SO_4 erzielt. Zur Nitrierung muß neben hoher Temp. ein Gemisch von rauchender HNO_3 in H_2SO_4 (konz.) Verwendung finden. In die Stellung 6 tritt die Nitrogruppe am leichtesten ein.

Experimenteller Teil. I. Einfache 4-Chinazolone. *3-Methyl-4-chinazolon*, $C_9H_9ON_2 = HC : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \cdot CH_3$ (vgl. KNAPE, Journ. f. prakt. Ch. [2]

43. 216). Aus Chlf. farblose Krystalle vom F. 105° (korr.). Die ungereinigte Verb. enthält 1 Mol. Krystallwasser und zeigt den F. 70—71° (korr.). Aus W. in Form farbloser Nadeln. — *2,3-Dimethyl-4-chinazolon* gibt beim Umkrystallisieren aus W. eine 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Verb. F. 70°. Die wasserfreie Form schm. bei 107—109°. Ein Gemisch der Hydrate zeigt den F. 78—79°. — *3-Äthyl-4-chinazolon*, $C_{10}H_{11}ON_2$. Aus 4-Chinazolon u. Äthyljodid, das Chinazolon wird in alkoh. Lsg. mit KOH versetzt u. unter Rückfluß mit Äthyljodid bis zum Auftreten einer neutralen Rk. gekocht ($\frac{3}{4}$ Stdn.). Farblose Nadeln, aus Ä. F. 102° (korr.). Kp.₁₅ 182°. In W., A., Aceton und Bzl. l. — *3-Benzyl-4-chinazolon*, $C_{15}H_{13}ON_2$. Analog aus 4-Chinazolon und Benzylchlorid. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, erhält man lange, durchsichtige Nadeln vom F. 116° (korr.). Swl. in Chlf., Bzl., A. und Aceton in der Kälte, l. in den genannten kochenden Lösungsmitteln. Ll. in Ä. — *2-Methyl-3-p-nitrophenyl-4-chinazolon*, $C_{15}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Acetantranil und p-Nitranilin werden $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 190° erhitzt. Aus A. glänzende, schwach gelbe Schuppen. F. 193° (korr.). m-Nitranilin tritt mit dem 4-Chinazolon nicht in Rk. — *2-Methyl-3-p-tolyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{14}ON_2$. Aus Acetantranil und p-Toluidin durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 135°. Aus verd. A. in Form kleiner, glänzender, hellgelber Schuppen vom F. 151° (korr.). L. in Bzl., Aceton, Chlf. u. Methylalkohol, wl. in Ä. — *2-Methyl-3- α -naphthyl-4-chinazolon*, $C_{19}H_{14}ON_2$. Aus Acetantranil und α -Naphthylamin bei 150° (1 Stde.). Kleine, nahezu farblose Platten aus verd. A. F. 136° (korr.). Der Geruch erinnert an α -Naphthylamin. L. in Chlf., Bzl. u. Aceton, wl. in Ä. — *2-Methyl-3- β -naphthyl-4-chinazolon*, $C_{19}H_{14}ON_2$, auf analogem Wege erhalten. Die Verb. resultiert aus A. in Klumpen kurzer Nadeln von rötlicher Färbung. F. 175° (korr.), in A. weniger l. als die α -Komponente.

II. Bromierung von 4-Chinazolonen. *Monobrom-4-chinazolon*, $C_8H_8ON_2Br =$

$\text{HC} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$. Aus 4-Chinazolon durch Bromierung nach JUALTA. 2 g des Chinazolons werden in 60 ccm rauchender H_2SO_4 gel. u. 2 ccm Brom langsam zugegeben, das Reaktionsprod. wird langsam auf 115° erhitzt u. $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temp. gehalten. Das etwas mit Soda neutralisierte Gemisch wird in Eiswasser gegossen. Das Bromid wird durch Umkrystallisieren aus verd. A. in Form einer farblosen, flockigen M. erhalten, die durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit S. gereinigt wird. F. 258° (unkorr.). L. in Aceton, Methylalkohol und A.; unl. oder swl. in W., Bzl., Ä. und Chlf. — *Monobrom-2-methyl-4-chinazolon*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$. Durch Einw. von Brom in Eg. oder Essigsäureanhydrid auf das Chinazolon entsteht das Hydrobromid, aus dem durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit CO_2 das unveränderte Chinazolon erhalten wird. Durch Bromierung analog dem 4-Chinazolon wird das Monobromid erhalten. Farblose, gelatinöse M. vom F. 277° (unkorr.), wl. in k. Methylalkohol, l. in h. Aceton, unl. in Ä. oder Bzl.

III. Nitrierung von 4-Chinazolonen. *Mononitro-4-chinazolon*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{HC} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$. 5 g des 4-Chinazolons werden mittels eines Gemisches von 10 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,6) nitriert. Das Rohprod. wird in Form schöner, seidiger, gelber Platten erhalten, durch Waschen mit W. verliert die Verb. ihren krystallinen Charakter und wird körnig und pulverig. Durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Essigsäure wird die Nitroverb. gereinigt. Ein praktisch farbloses Pulver resultiert, bei 275° tritt Dunkelfärbung ein, F. 284° (unkorr.) unter Zers. Mäßig l. in h. W., A. und Methylalkohol, unl. oder swl. in Bzl., Ä. und Chlf. In verd. Alkali mit gelber bis roter Farbe l. Mit NaOH und CH_3J erhält man das 3-Methylderivat. Die Nitrogruppe ist wahrscheinlich in Stellung 6 eingetreten. — *6-Nitro-2-methyl-4-chinazolon*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$. Aus 2-Methyl-4-chinazolon analog der vorstehenden Verb.

erhalten. Aus verd. A. umkrystallisiert, erhält man schwach gelbe Nadeln, die sich bei 266° zu zers. beginnen und bei 299° (unkorr.) schm. Beim Erhitzen auf 250° mit HCl (konz.) im geschlossenen Rohr tritt Zers. und Verkohlung ein. Wird bei der Nitrierung Hg zugesetzt, so bildet sich das *Quecksilbersalz des 2-Methyl-4-chinazolons*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2\text{Hg}$. Unl. in verd. Alkali, Bzl., Nitrobenzol, Anilin, Ä., Chlf., Toluol, Amylalkohol oder Amylacetat; l. in h. Eg. u. Mineralsäuren. Durch Lösen in Eg. und Ausfällen mit NaOH resultiert ein gelber, gelatinöser Nd., der, aus Eg. umkrystallisiert, ein gelbes Pulver gibt, welches über 360° schm. — *Mononitro-3-methyl-4-chinazolon*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 = \text{HC} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Einmal

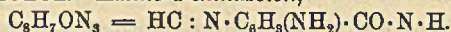
durch Methylieren von Nitro-4-chinazolon beim Erwärmen unter Rückfluß erhalten. Aus Methylalkohol farblose Krystalle. F. 196° (korr.). Durch Nitrieren von 3-Methyl-4-chinazolon wird die gleiche Verb. erhalten. L. in W., A., Aceton oder Bzl., in Äther kaum löslich — *Mononitro-3-äthyl-4-chinazolon*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 = \text{HC} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, auf analoge Weise erhalten durch Nitrieren von

3-Äthyl-4-chinazolon. Aus W. in Form farbloser, dünner Nadeln vom F. 165° (korr.). L. in A. Die Nitrogruppe ist wahrscheinlich in Stellung 6 eingetreten. — *6-Nitro-2-methyl-3-äthyl-4-chinazolon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Durch Nitrieren von 2-Methyl-3-äthyl-4-chinazolon erhalten. F. 166° (korr.). Die gleiche Verb. ist von BOGERT und COOK (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1449; C. 1906. II. 1766) aus Nitroanthranilsäure hergestellt worden. — *Dinitro-2-methyl-3-phenyl-4-chinazolon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Durch Nitrieren von 2-Methyl-3-phenyl-4-chinazolon erhalten, aus Aceton oder Eg. mkr. Krystalle von schwacher Gelbfärbung.

F. 267° (unkorr.). Eine NO₂-Gruppe ist wahrscheinlich in Stellung 6 getreten und die zweite in die para-Stellung der 3-Phenylgruppe, analog dem Nitrierungsprod. des 2-Styryl-4-chinazolons (vgl. vorsteb. Ref.). Durch Nitrierung von 2-Methyl-3-p-nitrophenyl-4-chinazolone wird nicht das gleiche Prod. erhalten. Wahrscheinlich liegt 6-Nitro-2-methyl-3-o-nitrophenol-4-chinazolone vor. — Nitro-2-methyl-3-p-nitrophenyl-4-chinazolone, C₁₅H₁₀O₅N₄, auf analoge Weise erhalten. Aus Eg. Büschel kleiner, goldgelber Schuppen. F. 264° (unkorr.) unter Zers. Unl. in W. u. A. — Ein Gemisch mit der vorgenannten Dinitroverb. zeigt einen F. von 225° (unkorr.). — Dinitro-2-methyl-3-p-tolyl-4-chinazolone, C₁₈H₁₂O₅N₄. Beim Nitrieren von 2-Methyl-3-p-tolyl-4-chinazolone entsteht die Dinitroverb. Aus Eg. kleine, schwach gelbe Krystalle, die bei 262° zusammenschrumpfen und unter Zers. bei 275° (unkorr.) schm. Die eine NO₂-Gruppe dürfte in die 6-Stellung eingetreten sein und die zweite in den p-Tolykern.

IV. Reduktion der Nitroverbindungen zu den entsprechenden Amino-4-chinazolonen. Amino-4-chinazolone,



Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. mit Zinnchlorür u. HCl. Aus W. umkrystallisiert, federartige M. kurzer, dünner Nadeln, F. 318° (korr.). — Acetamino-4-chinazolone, C₁₀H₉O₂N₃, durch Behandeln des Amino-4-chinazolons mit Essigsäureanhydrid. Aus W. farblose, kurze, seidige Nadeln, F. 335° (korr.). — 6-Amino-2-methyl-4-chinazolone, C₉H₉ON₃. Durch Reduktion des 6-Nitro-2-methyl-4-chinazolons herstellbar. Lange, farblose, seidige Nadeln, aus W. F. 314–315° (korr.). L. in verd. SS. und Alkalien. Die Verb. ist identisch mit dem 6-Amino-2-methyl-4-chinazolone von BOGERS, AMEND und CHAMBERS (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1311; C. 1910. II. 1616) aus 2,5-Diacetaminobenzoesäure. — 6-Acetamino-2-methyl-4-chinazolone, C₁₁H₁₁O₂N₃. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6-Amino-2-methyl-4-chinazolone erhalten. Aus W. kleine, farblose Nadeln vom F. 351° (korr.). Aus 5-Acetaminoacetantranil und NH₃ erhielten BOGERT, AMEND und CHAMBERS (l. c.) die gleiche Verb. F. 350°. F. der gemischten Verb. 349°. Die 7-Acetaminoisomere gibt, mit diesem Prod. gemischt, den F. 311°. — Amino-3-methyl-4-chinazolone, C₉H₉ON₃ = HC : N · C₆H₃(NH₂) · CO · N · CH₃. Auf analoge Weise darstellbar. Aus W. kleine, farblose Nadeln. F. 209° (unkorr.). — Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid resultiert das Acetamino-3-methyl-4-chinazolone, C₁₁H₁₁O₂N₃, aus W. dünne, farblose, seidige Nadeln, F. 269° (unkorr.). — 6-Amino-2,3-dimethyl-4-chinazolone, C₁₀H₁₁ON₃. Auf analoge Weise hergestellt. Aus W. farblose, dünne, seidige Nadeln vom F. 244° (unkorr.). — 6-Amino-2-methyl-3-äthyl-4-chinazolone, C₁₁H₁₃ON₃. Auf analoge Weise hergestellt, resultiert die Verb. aus W. umkrystallisiert in Form langer, dünner, farbloser Nadeln, die bei 185° (korr.) schm.

V. Einige weitere Versuche mit 2-Methyl-4-chinazolone. Gegen h. konz. HCl ist das 2-Methyl-4-chinazolone äußerst beständig. 1 g Substanz wird ohne Veränderung mit 5 ccm HCl (konz.) im geschlossenen Gefäß 6 Stdn. auf 155° erhitzt. Beim 6-stdg. Erhitzen auf 190° tritt eine geringe Zers. ein, bei 216° teilweise Zers., erst bei 6-stdg. Erhitzung auf 250° tritt völlige Zers. in Anilin, NH₃ und CO₂ ein. Benzoylchlorid wirkt auf 2-Methyl-4-chinazolone nicht im Sinne der B. von Chlorchinazolone ein; ELLINGER und RIESSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3336; C. 1909. II. 1254) erhielten aus 4-Hydroxychinoline u. Benzoylchlorid 4-Chlorchinoline. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 524–34. April. [17/2.] New-York. City. HAVEMEYERS Lab. of Columbia Univ.)

STEINHORST.

Physiologische Chemie.

Clemens Grimme, Über fette Cruciferenöle. I. Bericht über 8 weniger bekannte Cruciferenöle, hergestellt durch Extraktion der betreffenden Samen mit Äther. Das Ausgangsmaterial bildeten Sortenmuster des Hamburger Handels. 1. *Gartenkressenöl*. Zu 20,5% in den Samen der Gartenkresse, *Lepidium sativum* L. Hellbraun, halbtrocknend. Die Fettsäuren sind braun gefärbt u. von butterartiger Konsistenz. — 2. *Brunnenkressenöl*. Die Samen der Brunnenkresse, *Nasturtium officinale* L., enthalten 24% eines dunkelbraunen, grünlichigen, wenig trocknenden Öles, dessen butterartige Fettsäuren grünbraun gefärbt sind. — 3. *Winterkressenöl*. Zu 20,3% in den Samen der Winterkresse, *Barbarea praecox* R. Br. Es ist dunkelbraun u. halbtrocknend, bei der Verseifung liefert es hellbraune, butterartige Fettsäuren. — 4. *Meerkohlöl*. Die Schoten des Meerkohls, *Crambe maritima* L., bestehen aus 37,4% Samen u. 62,6% Schalen. Wegen der schweren Trennbarkeit derselben voneinander wurden die Schoten nebst Samen gemahlen und extrahiert. Die Öl- ausbeute betrug 17,6%, auf Samen berechnet 47%. Das Öl ist dunkelbraun gefärbt, wenig trocknend, die Fettsäuren sind hellbraun, schmierig und sehr viscos. —

Öl Nr.	D. ¹⁵	E.	Brechungs- index (20°)	SZ.	berechnet auf freie Ölsäure %	VZ.	EZ.	Jodzahl (WIJS)	Glycerin %	Unverseif- bares %	Fettsäuren %
1.	0,9238	—15 bis 16°	1,4718	8,3	4,18	183,7	171,4	133,5	9,37	1,23	94,08
2.	0,9205	—5 bis 6°	1,4704	2,2	1,11	170,9	168,7	98,6	9,22	1,11	94,28
3.	0,9214	—5 bis 7°	1,4750	11,7	5,85	180,0	168,3	137,3	9,20	0,98	94,42
4.	0,9187	—8 bis 10°	1,4715	10,1	5,08	179,5	169,4	92,7	9,26	2,22	93,15
5.	0,9232	—7 bis 8°	1,4739	10,8	5,44	173,4	162,5	143,3	8,86	1,05	94,52
6.	0,9186	—12 bis 14°	1,4722	16,0	8,50	176,0	160,0	105,0	8,74	1,30	94,33
7.	0,9224	—15 bis 16°	1,4761	13,2	6,64	185,8	172,6	135,1	9,43	1,16	94,12
8.	0,9251	—5 bis 3°	1,4758	22,7	11,40	181,2	158,5	111,8	8,66	2,86	92,81

Fettsäure Nr.	E.	F.	Brechungs- index (25°)	Neutrali- sationszahl	Jodzahl (WIJS)	Mittleres Mol.-Gew.
1.	22—23°	25—26°	1,4659	191,1	138,1	293,2
2.	21—22°	24—25°	1,4621	174,0	102,5	322,7
3.	21—22°	23—24°	1,4666	189,4	139,2	296,5
4.	16—18°	18—20°	1,4673	181,5	99,3	309,4
5.	15—16°	18—20°	1,4670	179,1	139,2	313,6
6.	11—12°	14—16°	1,4658	179,5	109,1	312,8
7.	15—16°	18—20°	1,4680	189,6	138,5	296,3
8.	21—22°	24—25°	1,4710	191,0	121,2	294,0

5. *Löffelkrautöl*. Das rotbraune, halbtrocknende Öl befindet sich zu 22,5% in den Samen des Löffelkrauts, *Cochlearia officinalis* L. Die dunkelbraunen Fettsäuren sind bei Zimmertemp. flüssig, scheiden aber einen krystallinischen Bodensatz ab. — 6. *Hederichöl*. Ein dunkelgrünes, wenig trocknendes Öl zu 21,5% in den Samen des Hederichs, *Raphanus Raphanistrum* L., mit dunkelbraunen, krystallinisch ausscheidenden, flüssigen Fettsäuren. — 7. *Saadotteröl*. In einer Ausbeute von 30% aus den Samen der Saadotter, *Camelina sativa* Crantz, gewonnen. Reingelb, halbtrocknend. Fettsäuren schmalzartig, braun gefärbt. — 8. *Färberwaidöl*. Bei den Früchten des Färberwaid, *Isatis tinctoria* L., ist das

Verhältnis von Samen zu Schote 32,8:67,2. Zur Herst. des Öls wurden die gemahlene ganzen Früchte extrahiert. Ölausbeute 10,25%, auf Samen allein berechnet 31,3%. Das Öl ist grünschwarz, stark ausscheidend und wenig trocknend. Die braunschwarzen Fettsäuren sind schmierigfest (siehe die obigen Tabellen). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 102—5. Mai. Hamburg. Lab. für Warenkunde der botan. Staatsinstitute.) GRIMME.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Einwirkung von Emulsin auf Salicin in alkoholischer Flüssigkeit* (vgl. S. 88). Vf. haben Emulsin auf Salicin in Ggw. von 40, 50, 60, 80, 85, 90 und 95%ig. A. einwirken lassen und festgestellt, daß die Enzymwrkg. erst durch 95%ig. A. völlig aufgehoben wird, während Gentiopikrin unter den gleichen Bedingungen noch zu 6—7% hydrolysiert wird. In Ggw. von 90%ig. A. wirkt Emulsin langsam ein; im Laufe von 48 Tagen wurden 37% Salicin gespalten. In Ggw. von 85%ig. A. dauerte die Einw. ca. 40 Tage, wobei 45% des Salicins gespalten wurden. Bei 80, 60, 50 und 40%ig. A. hörte die Enzymwrkg. bereits vor dem 15. Tage auf; hydrolysiert wurden hierbei 53,6, 67,3, 75,2 und 77,2% Salicin. In wss. Lsg. hörte die Enzymwrkg. am 6. Tage auf, bei einer Gesamthydrolyse von 94,87%. Also wird selbst in wss. Lsg. das Salicin durch Emulsin nicht völlig gespalten. Es tritt eine Art Gleichgewichtszustand ein, der je nach dem Milieu erheblich schwankt. — Das Drehungsvermögen des Salicins nimmt mit steigendem Alkoholgehalt der Lsg. ab. So betrug das $[\alpha]_D^{17}$ des Salicins in wss. Lsg. —65° 15, in 40%ig. A. —53° 14, in 85%ig. A. —49° 82.

Wurde das Emulsin nicht in Form eines feinen Pulvers, sondern in 10, 20, 30, 40 und 50%ig. A. gel. zur Einw. gebracht, so dauerte die Hydrolyse entsprechend der geringen Löslichkeit des Emulsins in stärkerem A. um so länger, je konzentrierter der A. war. Ebenso stand die Menge an hydrolysiertem Salicin im umgekehrten Verhältnis zur Alkoholkonzentration. In Ggw. von 50%ig. A. wurden in ca. 40 Tagen 51,4%, in Ggw. von 40%ig. A. in ca. 30 Tagen 67,3%, in Ggw. von 30%ig. A. in ca. 20 Tagen 83,7%, in Ggw. von 20%ig. A. in 10—15 Tagen 88,8%, in Ggw. von 10%ig. A. in ca. 60 Stdn. 88,8% Salicin hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 944—46. [9/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 388—92. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Otto Warburg, *Über die Beziehungen zwischen Zellstruktur und biochemischen Reaktionen. I.* Im Gegensatz zu der Hypothese, daß die physiologische Verbrennung ein einfacher enzymatischer Vorgang, wie die Zymasegärung ist, stände etwa die Vorstellung, daß den geordneten Grenzflächen der Zellen integrierende Bedeutung für die Oxydationsprozesse zukäme, sei es, daß die verbrennlichen Substanzen an diesen Grenzen verdichtet würden, sei es, daß die Membranen ein Zusammenspiel chemischer Rkk. vermittelten. Die Verss. des Vf. zeigen nun, daß allein die mechanische *Zerkleinerung der Blutzellen* genügt, um die *Sauerstoffatmung* aufzuheben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 277—82. 18/4. London. Physiol. Inst. des King's College.) RONA.

Gabriel Bertrand und F. Medigreceanu, *Über das normale Mangan des Blutes.* Vf. haben 9 Arten von Blut nach dem von BERTRAND ausgearbeiteten Verf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 361; C. 1911. I. 1884) auf ihren Mn-Gehalt geprüft und folgendes festgestellt. Das Blut des Menschen und der höheren Tiere enthält bedeutend weniger Mn, als bisher angenommen wurde. Es handelt sich nur um einige $\frac{1}{100}$ mg pro l Blut. Das Mn befindet sich vor allem im Plasma. Das Hämoglobin ist frei von Mn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 941—43. [9/4.*])

DÜSTERBEHN.

Donato Ottolenghi, *Über die Wirkung der Säuren, Basen und einiger Salze auf die baktericiden Sera*. Der Zusatz kleiner Mengen Milchsäure zu den Seris bewirkt eine Verminderung des baktericiden Vermögens; die von der Milchsäure ausgeübte Wrkg. besitzen auch andere anorg. u. organ. SS., ebenso die Basen u., wenn auch in viel geringerem Maße, einige Salze von organ. SS. Diese inaktivierenden Eigenschaften der SS. hängen mit der Stärke der SS. zusammen, weil sie schwächer werden, wenn vermutlich eine Verminderung der elektrolytischen Dissoziation eingetreten ist. Durch Neutralisierung kann man das baktericide Vermögen der durch selbst mehrstündige Behandlung mit SS. inaktivierten Sera, wenigstens zum Teil, wieder herstellen. Der Einfluß, den die Basen auf das baktericide Vermögen der Sera ausüben, ist, wenigstens im Falle des Anticholera-serums, völlig oder zum Teil auf die Sensibilität der Bakterien zurückzuführen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 1—30. 20/4. [2/1.] Siena. Inst. f. Hygiene d. Univ.)

PROSKAUER.

H. Ritz, *Über die Wirkung des Cobragiftes auf die Komplemente*. III. Mitteilung. *Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der hämolytischen Komplemente*. (Vgl. hierzu L. OMOROKOW, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. Tl. I. 10. 285; C. 1911. II. 698; H. SACHS u. L. OMOROKOW, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. Tl. I. 11. 710.) Die Vff. haben früher gezeigt, daß Meerschweinchenserum, welches nach Einw. von Cobragift seiner Komplementfunktion beraubt ist, sowohl in seiner Wrkg. auf amboceptorbeladene Blutkörperchen quantitativ durch das Mittel-, als auch Endstück restituiert werden kann. Die neuen Unterss. haben dargetan, daß die aus dem durch Cobragift inaktivierten Meerschweinchenserum mittels CO₂-Ausfällung gewonnenen Globulin- oder Albuminfraktionen sich wie n. Mittel-, resp. Endstück verhalten, ohne aber komplementierend zu wirken. Die Restitution der Wrkg. des durch Cobragift inaktivierten Meerschweinchenserums gelingt auch durch Zusatz von Meerschweinchenserum, das 1/2 Stde. lang auf 54° erhitzt ist. Dabei ist in letzterem weder Mittel-, noch Endstück nachweisbar. Das im inaktivierten Serum vorhandene aktivierende Prinzip, welches das mit Cobragift behandelte Meerschweinchenserum aktiviert, scheint nur eine relative Thermostabilität zu besitzen. Es ist bei der CO₂-Fällung in beiden Fraktionen nachweisbar, vorwiegend aber im Globulinteil. Auch in den aus aktivem Meerschweinchenserum gewonnenen Komponenten erweist sich das mit Cobragift behandelte Meerschweinchenserum aktivierende Prinzip beim Erhitzen auf 54° als stabil, während dabei die Mittelstück- und Endstückfunktionen der beiden Komponenten aufgehoben werden. Es scheint daher für die Restitution der Wrkg. des mit Cobragift behandelten Serums durch Mittel- und Endstück das in beiden Fraktionen enthaltene stabile Prinzip verantwortlich zu sein.

Auf Grund dieser Tatsachen wird die Anschauung erörtert, daß für die Komplementwrkg. das Zusammenwirken dreier Komponenten maßgebend ist, nämlich des Mittel-, des Endstückes u. einer 3. Komponente, die in dem auf 54° erhitzten Meerschweinchenserum enthalten ist und durch Cobragiftwrkg. ihre Funktion einbüßt. Dementsprechend gelingt es auch, aus dem mit Cobragift behandelten Meerschweinchenserum durch CO₂ zwei Fraktionen zu erhalten, von denen jede einzelne im Verein mit thermoinaktiviertem Serum unwirksam ist, die aber zusammen bei Zusatz des letzteren wieder Komplementfunktion ausüben. Die Komplementwrkg. kann also durch die Kombination dreier Komponenten restituiert werden.

Es wird schließlich auf Ähnlichkeiten verwiesen, welche zwischen der hier beschriebenen Erscheinung und einigen früheren Befunden von H. SACHS und OMOROKOW (l. c.) über den Einfluß inaktivierter Sera auf die Komplementfunktion bestehen. Jedoch läßt das bisher vorliegende Material die Frage, ob es sich hier um

wesensgleiche Vorgänge handelt oder nicht, noch nicht entscheiden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 13. 62—83. 20/4. [22/1.] Frankfurt a. M. Experim. biolog. Abt. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

H. R. Dean, Die Beziehung zwischen Komplementbindung und Präzipitatbildung.

Die schnelle B. des stärksten Nd., die von einer bestimmten Antiserummenge zu erlangen ist, geschieht nur durch das Mischen entsprechender Antigen- und Antikörpermengen. Durch Überschuß des Antigens oder Antikörpers wird die Ausflockung wesentlich verlangsamt und bei großem Überschuß beider gänzlich gehemmt. Werden Antigen u. Antikörper in solchen Mengen vermischt, die schnell einen großen Nd. bilden, so wird sehr wenig oder gar kein Komplement gebunden; unter diesen Umständen steht der Grad der Komplementbindung nicht im Zusammenhang mit der Menge des gebildeten Nd. Mischt man Antigen und Antikörper in solchen Mengen, daß die Trübung etwas langsamer vor sich geht, so erlangt man starke Komplementbindung; die stärkste Bindung ist nur durch das Mischen bestimmter Mengen von Antigen und Antikörper zu erlangen. Zu verschiedenen Antigenmengen eine konstante Antikörpermenge zugesetzt, läßt zweierlei erkennen: die Mischung mit der größten Komplementbindung enthält gewöhnlich beträchtlich weniger Antigen, als die Menge, wodurch der stärkste Nd. entsteht. Bei einem Gemische, in dem der Nd. wegen relativen Überschusses an Antikörper sich nicht zu schnell zeigt, stehen der Grad der Komplementbindung u. die Menge des Nd. im engsten Zusammenhang; vorausgesetzt, daß Antiserum und Antigen in optimalen Mengen gemischt werden, entspricht der Grad der Komplementbindung den Mengen des anwesenden Antiserums. Wo unvollkommene Ausflockung durch entsprechenden Überschuß an Antigen verursacht wird, bleibt Komplementbindung überhaupt aus.

Um die möglichst größte Bindung zu erhalten, sollte das Komplement von dem Augenblicke an, wo das Antigen mit dem Antikörper gemischt wird, anwesend sein. Läßt man Zeit vergehen, bevor man das Komplement einem Gemisch von Antigen und Antikörper zusetzt, so findet entschieden weniger Bindung statt. Die Tatsache, daß Ausflockung ohne Komplementbindung statthat, ist gar kein Beweis, daß die Präcipitine vom komplementbindenden Antikörper verschieden sind, denn es ist möglich, bei der Zugabe zweier verschiedenen Mengen des einen Antigens zu einer konstanten Menge des einen Antiserums Ausflockung ohne Komplementbindung oder Komplementbindung ohne Ausflockung zu erhalten. Komplementbindung und Ausflockung sind zwei Methoden, durch die wir denselben Vorgang beobachten können, nämlich die Zusammenballung der Partikelchen eines Antiserum mittels des homologen Antigens. Bedient man sich der Komplementbindungsmethode, um Antigen nachzuweisen, so muß man verschiedene Verdünnungen anwenden. Um eine sehr minimale Menge Antigen zu entdecken, muß man daher kleine und große Mengen Antiserum nehmen.

Um Antigen oder Antikörper quantitativ zu bestimmen, sind mehrere Mengen Antigen mit mehreren Antikörpermengen zu titrieren, denn nur wenn man Antigen und Antikörper in zweckentsprechenden Mengen mischt, erzielt man die maximale Komplementbindung. Sobald die zweckentsprechenden Mengen Antigen und Antikörper gefunden sind, kann man die genaue Menge des gebundenen Komplementes durch den Gebrauch verschiedener Mengen des Meerschweinchenserums, dessen Komplementgehalt vorher ermittelt worden war, feststellen. Will man zwischen nahe verwandten Bakterienrassen oder den Seris nahe verwandter Tiere unterscheiden, so eignet sich die Komplementbindungsmethode besser für diesen Zweck als das Präcipitierungsverf. Völlige Differenzierung erzielt man oft nur durch eine Verdünnung des Antiserums, die zu schwach ist, um sichtbare Trübung hervor-

zurufen. Klare Differenzierung erlangt man auch durch Verwendung verschiedener Mengen des Komplements. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I, Tl. 13. 84—122. 20/4. [22/1.] London. Bakteriolog. Abt. des Lister-Inst.) PROSKAUER.

A. Desgrez und Bl. Guende, *Einfluß eines Überschusses an Natriumchlorid auf die Ernährung und die Ausscheidung durch die Nieren*. Der Wert der Verarbeitung der N-Substanz kann nach BOUCHARD durch die Best. des verarbeiteten mittleren Mol. ziemlich einfach geschätzt werden. Die Größe dieses Mol. nimmt unter dem Einfluß eines Überschusses an aufgenommenem NaCl zu. Verss. an Hunden haben folgendes ergeben. Wenn ein Überschuß an NaCl zugleich mit einer begrenzten Menge W. dargeboten wird, so wird der Wert und die Menge an verarbeiteter N-Substanz verringert. Gibt man aber mit dem überschüssigen NaCl zugleich einen Überschuß an W., so nimmt die Verarbeitung der Menge nach zu, in ihrem Wert dagegen auch hier ab. Ein Überschuß an NaCl scheint also in allen Fällen den Wert des Desassimilationsprozesses zu verringern. Hinsichtlich der Nierentätigkeit konnte festgestellt werden, daß, wenn nur das NaCl im Überschuß vorhanden ist, die Anzahl der verarbeiteten Mol., welche ausgeschieden werden, abnimmt. Diese Anzahl wächst dagegen, wenn gleichzeitig ein Überschuß an W. vorhanden ist. Der NaCl-Überschuß, welcher die Verarbeitung und Ausscheidung verlangsamt, scheint also die Autintoxikation zu begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 939—41. [9/4.*]) DÜSTERBEHN.

T. Brailsford Robertson, *Über die Wirkung von Säuren auf das Atmungs-zentrum*. In Hinblick auf die Arbeiten von WINTERSTEIN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 138. 157; C. 1911. I. 827) und LAQUEUR und VERZAR (S. 739) weist Vf. darauf hin, daß er bereits im Jahre 1908 Verss. veröffentlicht hat, in denen die Reizwrkg. von Säuren auf das Atmungs-zentrum (von Fröschen) auf eine mehr direkte Art darzutun suchte, als dies von WINTERSTEIN geschehen ist (vgl. Arch. Intern. de Physiol. 6. 388). Die in der vorliegenden Mitteilung wiedergegebenen Verss. scheinen eher WINTERSTEINs Ansichten zu stützen, nach welchen die Wrkg. der Säure auf das H⁺-Ion zurückzuführen ist, doch schließen sie die Möglichkeit der von LAQUEUR und VERZAR geäußerten Annahme nicht völlig aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 329—34. 18/4. California. R. SPRECKEL's Physiological Lab. der Univ.) RONA.

V. O. Sivén, *Über den Purinstoffwechsel des Menschen*. I. Mitteilung. *Sind die Purinkörper intermediäre oder terminale Stoffwechselprodukte?* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Ergebnissen. Die Purinstoffe, die der menschliche Organismus ausscheidet, sind terminale Prodd. Von den exogenen Purinen, die mit der Nahrung aufgenommen werden, erleidet ein großer Teil (ca. 50%) schon im Verdauungskanaale eine tiefgehende Spaltung. Ein anderer Teil wird mit beibehaltenem Purinkern resorbiert. Dieser Teil wird nicht weiter zerstört, sondern in verhältnismäßig kurzer Zeit (12—15 Stunden) als Purinstoffe durch die Nieren ausgeschieden. Daß die Purinstoffe, seien es endogene oder exogene, die in die Blutbahn gelangten, keine weitere derartige Zersetzung erleiden, daß der Purinring gesprengt würde, beruht darauf, daß der menschliche Organismus einer urikolytischen Fähigkeit ermangelt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 145. 283—97. 18/4. Helsingfors.) RONA.

Walther Hausmann, *Über die giftige Wirkung des Methylalkohols*. Zusammenfassende Darst. bisheriger Forschungen über diesen Gegenstand. (Pharm. Post 44. 317—19. 13/4.) BUSCH.

G. Izar und A. Faginoli, Über die Giftigkeit von Organlipoiden. II. Mittlg. Giftigkeit methylalkoholischer Hodenextrakte. In einer früheren Mitteilung (vgl. Münch. med. Wchschr. 58. Nr. 25) wurde nachgewiesen, daß wss. Emulsionen methylalkoholischer oder äther. Pankreasextrakte infolge einstündigen Erwärmsens auf 50° stark giftige Eigenschaften annehmen. Ähnliche Resultate werden auch mit Methylalkoholextrakten anderer Organe gewonnen. In vorliegender Arbeit werden die Untersuchungen über die toxische Wrkg. methylalkoholischer Hodenextrakte veröffentlicht. Wss. Emulsionen dieser Extrakte (Hund, Rind), im Verhältnis von 1 Extrakt auf 4 Tl. NaCl-Lsg., rufen beim Kaninchen, intravenös eingeführt, schwere, öfters akut tödliche Erscheinungen hervor. Durch einstündiges Erhitzen dieser Emulsionen auf 50° oder zweistündiges Erhitzen auf 37° nimmt die Giftigkeit erheblich zu. (Ztschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Therap. I. Tl. 13. 31—43. 20/4. [15/1.] Catania, Inst. f. spezielle Pathol. inn. Krankheiten der Univ.)

PROSKAUER.

W. Skórczewski und J. Sohn, Über das Verhalten des Atophans im Organismus. Atophanharn färbt sich mit konz. HCl zeisiggelb, mit NH_4Cl und NH_3 gelb, gibt mit Phosphorwolframsäure einen gelben Nd. und liefert die Diazork. Es gelang, aus dem leicht mit HCl angesäuerten Atophanharn durch Ausschütteln mit Ä. zeisiggelbe Krystalle, F. 232°, zu isolieren, die in PAe. unl., in W., Bzl. wl., besser l. in Ä. u. Methylalkohol, ll. in A. sind. Diese Krystalle liefern die oben angegebenen Rkk. Der Elementaranalyse zufolge handelt es sich um eine hydroxylierte *Phenylchinolincarbonsäure* (*Oxyatophan*). Die physikal. Eigenschaften sind denen der 2-Oxyphenylchinolincarbonsäure etwas ähnlich; das Oxyatophan gibt mit Fe_2Cl_6 eine positive Phenolrk. (Wien. klin. Wchschr. 25. 593—94. 18/4. Lemberg. Med.-chem. Inst. u. med. Klinik d. Univ.)

PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hartwig Franzen, Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen. V. Mitteilung: Über die Vergärung und Bildung der Ameisensäure durch Hefen, von Hartwig Franzen und O. Stöppuhn (IV. vgl. FRANZEN, GREVE, Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 19; C. 1911. I. 501). Ausführlicher Bericht über die nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2915; C. 1911. II. 1650 kurz referierten Verss. und Ansichten. Es muß dort statt (*Sacch. elvevisiae* I) heißen (*Sacch. cerevisiae* I). (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 129—82. 11/3. [8/2.])

BLOCH.

Takaoki Sasaki und Ichiro Otsuka, Experimentelle Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffentwicklung aus Cystin und sonstigen Schwefelverbindungen. Es wird über die Schwefelwasserstoffentw. von Bakterien (*Coli*, Typhus, Paratyphus, Dysenterie, *Pyocyaneus*, *Subtilis* etc.) aus elementarem, gefälltem Schwefel, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumsulfat u. Taurin berichtet, mit besonderer Berücksichtigung des Cystins. Die untersuchten Bakterien entwickeln zumeist aus Cystin H_2S , ausgenommen Fluorescenz-, *Pyocyaneus*- u. *Staphylokokkenarten*. — Mercaptanbildung ist bei der Reinkultur der Bakterien mit Cystin nicht nachzuweisen. — *Staphylokokkenarten* verhalten sich gegenüber Cystin ganz anders als gegenüber Schwefel, aus dem sie H_2S zu entwickeln vermögen. Ganz in derselben Weise verhält sich auch *Eiereiweiß*. Bakterieneiweiß selbst spielt bei der H_2S -Entw. keine Rolle. — Aus Taurin vermögen Bakterien keinen H_2S zu entw., bekanntlich auch nicht aus Sulfaten. (Biochem. Ztschr. 39. 208—15. 18/3. [31/1.] Lab. Kyoundo-Hospital Tokio.)

BLOCH.

H. Will und J. Scheckenbach, *Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und in deren Umgebung vorkommen.* V. Mittlg. vgl. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 26. 265; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 10. 689; 17. 1. 3; 21. 386; C. 1903. I. 1429; 1906. I. 1625; II. 1658; 1908. II. 1886). Die chemisch-physiologischen Untersuchungen schließen sich an die Unterss. von J. DACHS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 17. 3; 21. 386; C. 1906. I. 1625; II. 1658; 1908. II. 1886) an und berücksichtigen die von diesem nicht studierten Torulaceen aus der Sammlung des physiolog. Lab. der unten genannten Station.

Bei *Gärverss. in größerem Maßstabe und von längerer Dauer* vergoren alle 8 verwendeten Torulaarten Dextrose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose und Milchzucker, wenn auch die gebildete Menge A. in einzelnen Fällen sehr gering war. Bei Anwendung des Kleingärverf. wurde in Einklang mit früheren Verss. Milchzucker von allen Organismen nicht in A. u. CO₂ gespalten, Dextrose, Lävulose, Galaktose, Saccharose und Maltose dagegen nur von zwei Torulaarten nicht vergoren, während Raffinose und Arabinose schon bei dem Kleingärverf. teilweise starke Vergärung zeigten. Bei der alkoh. Gärung werden von allen Arten außer CO₂ noch andere SS. in verschiedener Menge erzeugt. Bestimmte Mengen von A. hemmen die Entw. Die *Grenzwerte für die Entwicklungshemmung durch A.* stimmen bei Verwendung von Hefewasser u. Peptonlg. als Nährmedium völlig überein, bei Reinhefebiere liegen sie viel höher. Die Grenzwerte für die Entwicklungshemmung sind bei den Arten einer Torulagruppe (als „erste“ bezeichnet) im allgemeinen niedriger als bei einer „zweiten“ Gruppe. Zwei Arten (7 u. 8) waren innerhalb ihrer Gruppe (I) am wenigsten gegen A. empfindlich. Die Torulaart 15 der Gruppe II ist gegen A. widerstandsfähig. Die *Grenzwerte für die Abtötung durch A.* stimmen wieder bei Hefewasser u. Peptonlg. überein; sie liegen teilweise wesentlich höher als die Grenzwerte für die Entwicklungshemmung.

Die Torulaceen sind nicht nur Alkoholbildner, sondern gleichzeitig Alkoholverzehr; die Arten der Gruppe II assimilieren mehr A., als diejenigen der Gruppe I. Parallel der Alkoholverzehrung geht *Säurebildung* einher, die Abnahme an A. u. die B. von S. steht mit der Entw. einer Oberflächenvegetation in Zusammenhang. Die *Grenzwerte für die Entwicklungshemmung durch organische SS.* (Ameisen-, Essig-, Milch-, Bernstein-, Äpfel-, Wein- u. Citronensäure) sind für Gruppe II durchschnittlich höher als für I, bei der nur eine Torulaart (5) ähnlich Torulaart 15 bei II eine Ausnahme macht. Ordnet man die SS. nach den Grenzzahlen, so ergibt sich für die der I. Gr. der Torulaceen angehörenden Arten 7 u. 8 die Reihe: Essig-, Wein-, Ameisen-, Milch-, Äpfel-, Citronen- u. Bernsteinsäure, die Reihenfolge ist also im wesentlichen die gleiche, wie für die von DACHS (l. c.) unters. Arten der I. Gruppe. Für die der II. Gruppe angehörenden Arten ist die Reihenfolge dieselbe, wie für die der I. Gruppe, nur steht hier die Citronen- vor der Äpfelsäure. Bei der Torulaart 15 steht die Ameisensäure vor der Weinsäure. Die Arten der II. Gr. entwickeln sich in der gesättigten Bernsteinsäurelg. noch sehr gut. — Die unters. *Torulaarten sind auch Säureverzehr*; die Assimilierung ist verschieden u. ziemlich energisch, die Arten der Gr. I verzehren im allgemeinen weniger S., als die der II. Gr. — Sämtliche unters. Torulaarten vermehren sich in u. auf nahezu N-freien Nährböden. Ihre Vermehrung ist jedoch weniger lebhaft als auf N-haltigen Substraten; sie besitzen also die *Fähigkeit, den Luft-N zu assimilieren.*

Die *Ggw. von Maltase oder Glucose und Lactase* in den vorliegenden Torulaarten kann als bewiesen gelten; *Hydrgenase* ist in allen Arten, ausgenommen einer Art (8), vorhanden. Die Verflüssigung der Gelatine beweist die *Ggw. proteolytischer Enzyme.* Es gelang nicht, mittels der Chromogrammmethode nach GRÜSS oxydasisch oder peroxydasisch wirkende Enzyme aufzufinden. Dagegen weist die

Entfärbung der oxydierten Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydratlg. auf die Ggw. von Peroxydase (nach GRÜSS) hin. — Gegenüber den von GEIGEL beschriebenen Pseudomonillaarten und den von LEBERLE beschriebenen Mycodermaformen sind die Torulaarten der I. u. II. Gr. durch die *Fähigkeit relativ starker Farbstoffbildung* ausgezeichnet. Meist treten gelbe bis gelbgrüne u. orange gelbe, zuweilen auch leder- bis dunkelbraune Farbstoffe auf. Manche Arten entfärben die Nährlg. mehr oder minder, andere färben sie dunkler. Die Ggw. bestimmter N-Quellen in der Nährlg. scheint in einzelnen Fällen für die Farbstoffbildung unerlässlich zu sein. Das Licht wirkt hemmend auf die B. der Farbstoffe ein oder unterdrückt diese vollständig.

Aus allen Unterss. haben sich wertvolle Richtpunkte für die Unterscheidung der Toluraceen von anderen Gruppen von Sproßpilzen ohne Sporenbildung, sowie für die Unterscheidung der beiden Untergruppen der Torulaceen ergeben. Nur hinsichtlich der Säureverzehrung bestehen die durchgreifenden Unterschiede, welche sich im übrigen zwischen den Arten der I. u. II. Gruppe ergaben, nicht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 1—35. 20/4. [Februar.] München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.)

PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

A. Bickel, *Über Mesothorium-, Thorium X- und Thoriumemanationstherapie.* Bereits im Jahre 1904 wurde eine Inhalationsbehandlung mit Thoriumemanation versucht, und zwar mit negativem Resultate. Vf. führt einige positive Erfolge an. Beim Thorium schieben sich 4 Zerfallsprodd.: Mesothorium I u. II, Radiothorium und Thorium X, zwischen die Muttersubstanz, Thorium u. die Emanation ein. Die Thoriumemanation ist viel kurzlebiger, als die Radiumemanation; die mittlere Lebensdauer der ersteren beträgt 76 Sek., die der Radiumemanation 5,5 Tage. Man ist deshalb darauf angewiesen, bei der Thoriumemanation das Thorium X, das eine mittlere Lebensdauer von 5,25 Tagen hat, zu benutzen. Dieses bildet sich unaufhörlich aus seiner langlebigen Muttersubstanz, dem Radiothorium. — Vf. zieht einen Vergleich zwischen den Zerfallsprodd. der Thorium- und Radiumemanation. Aus der letzteren gehen zunächst das Radium A, B u. C, aus diesem aber bildet sich das äußerst langlebige Radium D, das seinerseits wieder die kurzlebigen Körper Radium E₁ und E₂ erzeugt. Das Radium E₂ läßt wieder ein langlebiges Element, Radium F, hervorgehen. Im Gegensatz hierzu haben die Zerfallsprodd. der Thoriumemanation A, B, C, D eine ganz kurze Lebensdauer. Es ist a priori schwer zu entscheiden, ob kurzlebige oder langlebige Elemente für biologische Wrkkg. und therapeutische Zwecke willkommen sind. Der rapidere Zerfall eines Elementes deutet sicher auf größeren Energieumsatz hin, und dieser wieder könnte intensivere biologische Wrkkg. auslösen. Heute kann man noch nicht sagen, ob z. B. Radium D als Träger therapeutischer Wrkkg. und Nachwrkkg. einer Radiumemanationkur in Frage kommt. Deshalb kann man auch eine Thoriumemanationstherapie etwa aus dem Grunde a limine nicht abweisen, weil die Thoriumemanation nicht über gleich langlebige Zerfallsprodd. verfügt, wie die Radiumemanation.

Vf. befaßte sich bei seinen Studien mit dem Mesothorium, den von ihnen ausgehenden β - u. γ -Strahlen (vgl. nachst. Arbeit von MINAMI), sowie mit dem Radiothorium u. den aus ihm sich dauernd erzeugenden Körpern Thorium X u. Thoriumemanation. Vor allem erschienen nach dem Ausfall dieser biologischen Unterss. das Thorium X u. die Thoriumemanation geeignet, therapeutisch erprobt zu werden. Die therapeutische Verwendung gestaltet sich leichter wie beim Radium, weil man beim Thorium Trinkkuren u. Injektion in die Blutbahn vorzunehmen imstande ist.

Vf. schildert die dabei beobachteten Erscheinungen. (Berl. klin. Wchschr. 49. 777—79. 22/4. [13/3.*] Berl. med. Ges.; Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Kenji Kojo, *Über die biologische Wrkg. des Mesothoriums. Über die biologische Wirkung der Thoriumemanation beim Menschen nach der Aufnahme derselben durch den Verdauungskanal.* Nach dem Genuß der Thorium X-Lsg. (vgl. vorstehendes Referat) kann man reichlich in der Ausatemluft und im Harn Emanation nachweisen. Die Zeitdauer der Emanationsausscheidung in Atemluft und Harn ist je nach der Menge der aufgenommenen Thorium X-Lsg. immer verschieden, aber bei 1 cem derselben (1900 Mache-Einh.) hält sie mindestens 5—6 Stdn. an. Nach dem 1-stdg. Inhalieren kann man weder in Atemluft, noch im Harn eine Spur von Emanation nachweisen. (Berl. klin. Wchschr. 49. 779—80. 22/4. Tokio. Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Minami, *Über die biologische Wirkung des Mesothoriums. Wirkung der Thoriumemanation auf Verdauungsfermente und Autolyse.* Thorium X, bezw. Thoriumemanation haben auf Pepsin, Trypsin, Diastase bald einen aktivierenden, bald einen hemmenden Einfluß. Ob die Emanation aktivierend oder hemmend wirkt, hängt zum Teil von der Dauer der Einw. ab. Der Einfluß der Thoriumemanation mit ihren α -Strahlen auf die Verdauungsenzyme ist wesentlich intensiver, als der Einfluß der Bestrahlung durch Mesothorium mit seinen β - und λ -Strahlen unter Ausschluß von α -Strahlen.

Wenn es richtig ist, daß die β - und γ -Strahlen des Mesothoriums mit den β - und γ -Strahlen des Radiums in jeder Beziehung identisch sind, so muß der Schluß gezogen werden, daß die durch die Einw. von Radium beobachtete Aktivierung der autolytischen Enzyme lediglich eine Wrkg. der Emanation, bezw. der α -Strahlen ist. Bei der ausschließlichen Bestrahlung mit Mesothorium unter Ausschluß der Emanationswrkg. konnte man keinen Einfluß auf die autolytischen Enzyme der n. Hundeleber, wie von Carcinom und Sarkom des Menschen nachweisen. Läßt man, wie es bei den Verss. der vorliegenden Arbeit geschah, die Emanation mit einwirken, so erhält man eine deutliche Beeinflussung. Diese Erfahrung stützt die Vermutung, daß die Beeinflussung der autolytischen Enzyme in erster Linie der Emanation mit ihren α -Strahlen zusteht, u. daß sich β - u. γ -Strahlen auch gegen dieses autolytische Enzym indifferent verhalten. Ob den α -Strahlen, als solchen, Wrkgg. auf das autolytische Enzym zukommen, bleibt unentschieden. Zwar gibt das in dieser Hinsicht biologisch inaktive Thoriumchlorid ebenfalls α -Strahlen ab, aber die Intensität dieser Strahlen ist gegenüber der Strahlung der Emanation relativ gering. (Berl. klin. Wchschr. 49. 781—83. 22/4. Berlin. Experim.-biolog. Abt. d. Pathol. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

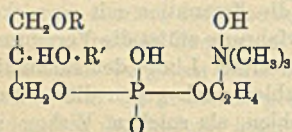
Hoger, *Spezifisches Gewicht und Trockenrückstand von Fluidextrakten und Tinkturen.* Vergleichende Bestst. von D. und Trockenrückstand bei je 5 selbsthergestellten und aus dem Handel bezogenen Fluidextrakten, sowie dieselben Zahlen für 23 selbsthergestellte Tinkturen. Betreffs der erhaltenen Werte wird auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. 27. 315. 27/4.)

GRIMME.

Karl W. Rosenmund und F. Herrmann, *Zur Kenntnis des Adalins.* (Vgl. MANNICH, ZERNIK, Arch. der Pharm. 246. 176; C. 1908. I. 1831.) Vf. haben die Literaturangaben über das von den Farbwerken vorm. BAYER & Co. in den Handel ge-

brachte Arzneimittel *Adalin* (= *Harnstoffderivat der Bromdiäthyllessigsäure*) $(C_2H_5)_2C \cdot Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, nachgeprüft und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Es bildet weiße Nadeln, aus w. A. + W., F. 117—118°; verliert beim Erhitzen auf 100° allmählich an Gewicht; nach dem Erhitzen in W. ist mit $AgNO_3$, HBr nachweisbar, löst man es in sd. W. und kühlt schnell ab, aber nur spurenweise, so daß man *Adalin*sgg. sehr wohl mit h. W. bereiten kann, ohne eine Zers. befürchten zu müssen; es ist l. in verd., wss. KOH unter Entw. von NH_3 , bei Siedetemp. unter Entw. von Blausäure und HBr ; wird durch alkoh. KOH zers. unter B. von NH_3 , KBr und KCN . — Beim längeren Erhitzen mit W., als auch mit Alkalien, am reichlichsten mit Pyridin entsteht anscheinend α -*Diäthylhydantoin*, $(C_2H_5)_2C \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$ $C_7H_{12}O_2N_2$ (nebenstehend); Nadeln, aus Bzl., F. 182 bis 183°; wl. in k., l. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. — Als Nebenprod. beim Behandeln des *Adalins* mit sd. Alkalilsgg. entsteht eine Verb., die Vff. für den *Äthylcrotonylharnstoff*, $C_7H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)(CH_3CH) \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ halten; schneeweiße Nadeln, aus k. Ä. + PAe., F. 91°, entfärbt Bromlsg. Außerdem entsteht in größerer Menge ein hochsd. Öl (Kp. 283—286°), das nach der Analyse aus zwei *Adalin*resten gebildet sein muß, u. bei längerer Einw. des Alkalis sehr geringe Mengen eines hochschm. alkalilöslichen Körpers, der vielleicht die *Diäthylhydantoin*säure darstellt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 96—103. [8/2.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. D. Riedel, A.-G., *Zur Kenntnis des Eigelblecithins*. Unter Anwendung von k. Methylalkohol zur Extraktion des Lecithins aus Eigelb, bezw. Lecithinalbumin hat genannte Firma ein Präparat: *Lecithol. puriss.* hergestellt, das den Anforderungen, die an ein zu therapeutischen Zwecken benutztes Lecithin zu stellen sind, nämlich, daß es rein und besonders frei von Cholesterin und körperfremdem Eiweiß sei, Rechnung trägt. — Die Fähigkeit des Methylalkohols, Lecithinalbumin bereits in der Kälte in kurzer Zeit in seine Komponenten zu zerlegen, läßt sich auch zur *Analyse des Eigelbes und Eigelb, bezw. Lecithinalbumin enthaltender Präparate* mit Vorteil ausnutzen. — Zieht man das Verhalten des Lecithins verselfendenden Agenzien gegenüber in Rechnung, u. berücksichtigt man die optische Aktivität der aus Lecithin darstellbaren Glycerinphosphorsäure, so kommt man zu nebenstehendem Formelbilde, in dem R und R' Fettsäureradikale darstellen, von denen bisher nachgewiesen wurden: Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure. (RIEDEL'S Berichte 1912. 24—33. 9/3.) BUSCH.



P. Siedler, *Über Cholesterinsalben mit hohem Wassergehalte*. Löst man in 5 g Fett, bezw. einer fettähnlichen Substanz 0,5 g Cholesterin unter Anwärkung, reibt nach dem Erstarren das Gemisch in bekannter Weise ab und vermischt es darauf tropfenweise so lange mit W., als solches noch aufgenommen wird, so erhält man auf diese Weise emulsionsartige Salben von außerordentlich hohem Wassergehalt. Es nahmen z. B. auf *Adeps suillus* 218,1%, *Ungt. cereum* 214,24% W. etc. Die so dargestellten Salben sind schön cremartig und erfüllen die an eine zu Heilzwecken dienende Salbe gestellten Anforderungen. Wegen ihres hohen Wassergehaltes dürften sich die Salben besonders gut als Kühsalben bewähren. Das Verf. ist zum Pat. angemeldet. (Riedels Berichte 1912. 34—36. 9/3. Zehlendorf-Berlin.) BUSCH.

Analytische Chemie.

R. S. McBride, *Die Einstellung von Kaliumpermanganatlösungen mittels Natriumoxalat*. Vf. hat eine große Zahl von Verss. angestellt, um die Fehler bei der Titration von Kaliumpermanganat mit Natriumoxalat auszuschalten. 0,25 bis 0,3 g Natriumoxalat werden in 200—250 g heißem W. (80—90°) gelöst und 10 ccm (1:1) H_2SO_4 hinzugefügt. Mit einer $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. wird unter heftigem und ständigem Umschütteln titriert. Mehr als 10—15 ccm $KMnO_4$ dürfen per Minute nicht hinzugefügt werden, die letzten $\frac{1}{2}$ —1 ccm müssen tropfenweise hinzugefügt werden. Die Titrationstemp. liegt am besten über 60°. Der Verbrauch an $KMnO_4$ durch W. und S. wird mittels eines blinden Vers. festgestellt. Die Fehlergrenze liegt zwischen 0,05 u. 0,1%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 393—416. April. [7/2.] Washington. D. C. Bureau of Standards.) STEINHORST.

Gerhard Hübener, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels im vulkanisierten Kautschuk*. Entgegen der Angabe von WATERS und TUTTLE (S. 752), daß die Hübener'sche Methode zur Best. des Gesamtschwefels bei Ggw. von Mineralstoffen, welche unlösliche Sulfate geben, nicht anwendbar sei, weist Vf. darauf hin, daß er eine Methode zur Best. des Gesamtschwefels überhaupt nicht veröffentlicht hat. Wahrscheinlich liegt eine Verwechslung mit der von ihm beschriebenen Methode zu Best. des Vulkanisationsschwefels vor. (Gummi-Ztg. 26. 410. 15/12. 1911.) ALEXANDER.

H. Stoltzenberg, *Über die Bestimmung des Stickstoffs im Betain*. (Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Melassen und Schlempen). Durch Verss. wurde festgestellt, daß Betain beträchtlich schwerer bei der KJELDAHLSchen Best. zu oxydieren ist, als so schwer oxydable Körper, wie Lysin, Kreatin, Kreatinin, Sarkosin, Histidin und Tryptophan. Die günstigsten Bedingungen für die Oxydation wurden erforscht und folgendes schnelles und sicheres Verf. zur N-Best. in Melasse und Schlempe ausgearbeitet. Etwa 3 g Melasse oder 2 g Schlempe werden unverd. in einem KJELDAHLSchen Kolben von 500 ccm Inhalt mit 25 ccm H_2SO_4 , die 100 g P_2O_5 in 1 l enthält, 1 g $CuSO_4$ u. 1 g HgO bis zum Entfärben u. darauf noch 1 Stde. erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 120 ccm W. verd. und 2,2 g Na-Thiosulfat (der sich in saurer Lsg. ausscheidende S zers. die Hg-Amidverb. ebenso wie das Thiosulfat) und ein halber Kaffeelöffel stecknadelkopf- bis schrotkorngroßer Tonstückchen (aus unglasierten Tontellern) zugesetzt. Erst nach dem Vorlegen von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S. wird mit 90 ccm 22%ig. NaOH alkal. gemacht und bis zum Beginn des Stoßens destilliert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 440 bis 445. April. Inst. f. Zuckerind.) RÜHLE.

W. A. Merkuriew, *Arsennachweis im Harn nach der Anwendung von Salvarsan*. Zum Nachweis von As verwendet Vf. das Verf. von GUTSCHEID-BURNASCHEW, nach dem zu 50 ccm des zu unters. Harns 2—3 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. 3—4 g MgO zugesetzt werden; das Gemisch wird eingedampft und (bei Weißglut) verbrannt, der Rückstand in verd. H_2SO_4 gel. und diese Lsg. in einen App. gebracht, der aus einem H-Entwicklungsgefäß, einem daraufgesetzten Waschapp. und einem Behälter besteht, in dem sich eine mit $HgCl_2$ imprägnierte Papierscheibe befindet. Der Waschapp. enthält eine Lsg. von 15% Kupferchlorür in konz. HCl; hier wird SbH_3 , H_2S u. PH_3 absorbiert. Die Papierscheibe wird nach dem Vers. mit Ä. gewaschen, bis sämtliches $HgCl_2$ entfernt ist, dann in mit HCl angesäuertem W. gespült u. schließlich mit gelbem Ammonsulfid behandelt, wodurch die Quecksilberarsenverb. ge-

spalten wird. Die B. von HgS auf der Scheibe zeigt die Anwesenheit von As im Harn an; As₂S₃ bleibt gel. Aus der Intensität des schwarzen HgS-Fleckes kann man durch Vergleich die Arsenmenge schätzen.

Bei venöser Transfusion von Salvarsan ließ sich As 9—16 Tage lang im Urin nachweisen, bei intramuskulärer 25 Tage bis 6 Monate lang. Außerdem wurde As in der Milch einer Frau gefunden, die Salvarsan erhalten hatte. (Wien. klin. Wchschr. 25. 588—89. 18/4. Charkow. Hygien. Lab.) PROSKAUER.

Amos W. Peters, *Die Fehlerquellen und die elektrolitische Normalisierung der Bedingungen für die Jodidmethode der Kupferanalyse.* Die verschiedenen Methoden der Einstellung von Thiosulfatlösungen werden am besten in Gruppen eingeteilt, der Wert für bestimmte Gruppen ist der gleiche. Die Normalwerte von Thiosulfatlgg., mittels Cu unter elektrolitischer Kontrolle bestimmt, weichen von den Resultaten der Jodgruppe ab, und zwar um größere Werte, als durch die Fehlerquellen bedingt sind. Für genaue Cu-Bestst. mittels der Jodidmethode kann nur der empirisch ermittelte Wert der Thiosulfatlg. mittels Cu benutzt werden. Als Elektrolyt für die Cu-Abscheidung findet eine Tartrat-Cyanidlösung Verwendung. 100 ccm einer Lsg., die 35 g Natriumkaliumtartrat u. 25 g KOH enthalten, werden mit 0,4—1,0 ccm einer gesättigten KCN-Lsg. versetzt. Dieser Elektrolyt eignet sich bei Verwendung hoher Spannung, hoher Stromstärke und hoher Koctemp. Eine Cu-Kathode wird praktisch an Stelle einer Pt-Kathode verwendet. Für die Jodidmethode stellt man sich die Lsg. von Cu oder den Verbb. des Cu in HNO₃ am schnellsten folgendermaßen her. 0,5 g werden in 5—10 ccm HNO₃, die mit dem halben Volumen W. versetzt ist, unter Erwärmen gel. Nach dem Verschwinden der braunen Dämpfe wird mit 15—25 ccm W. verdünnt und unter Zugabe von wenig reinem Talkumpulver 5—10 Min. lebhaft gekocht. Das starke Aufschäumen entfernt die letzten Anteile der nitrosen Gase. Nach dem Abkühlen und Verdünnen kann die Lsg. für die Jodidmethode Verwendung finden. Wird eine schwefelsaure Lsg. gewünscht, so fügt man der HNO₃ von vornherein H₂SO₄ hinzu.

Die Genauigkeit der mittels der Jodidmethode erzielten Resultate wird beeinflußt durch verschiedene Konzentration der Mineralsäuren, sowie die Anwesenheit von Salzen. Die Resultate, die in neutralen oder essigsäuren von Salzen freien Lsgg. erzielt werden, stimmen überein und dienen als Standard für die Genauigkeit. Ist mehr Salz vorhanden, oder sind die alkalischen Lsgg. von Zuckeranalysen zu bestimmen, so tritt an Stelle von Essigsäure besser H₂SO₄. Werden die Bedingungen der Jodidmethode unter Kontrolle gehalten, so sind die Resultate unabhängig von der Konzentration des titrierten Cu, sowie dem Volumen der zu titrierenden Fl. Die Resultate großer und kleiner Mengen Cu in dem gleichen oder verschiedenen Volumen sind genau vergleichbar. Die Absorption von Jod durch das ausgefällte Kupferjodid ist in dem hier beschriebenen Verf. keine Fehlerquelle. Die Genauigkeit der Jodidmethode hängt noch von der Konzentration der der KJ-Lsg. ab, sowie der Stärke der S. Ein Verlust durch Verflüchtigung von Jod tritt nicht ein. Einzelheiten sind aus den zahlreichen Tabellen des Originalen ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 422—54. April. [7/2.] Washington, Boston, Mass. Nutrition Lab. of the CARNEGIE Inst.) STEINHORST.

George M. Beringer, *Gereinigte Caramel und Wertbestimmung von Caramel-lösungen.* Eine Zusammenstellung der Literatur über Herst. und Reinigung von Caramel, Bereitung von Testlgg. und Ausführung der Wertbest. (Amer. Journ. Pharm. 84. 160—66. April.) GRIMME.

J. D. Riedel, A.-G., *Zur Prüfung des Erdnußöles*. Es wurde ein größerer Posten Erdnüsse im eigenen Fabrikbetriebe abgepreßt. Das erhaltene Öl zeigte folgende Konstanten, bei denen die erste Zahl sich auf das bei gewöhnlicher Temp., die zweite auf das in der Wärme erhaltene Öl bezieht: D.¹⁵ 0,916 und 0,917; Jodzähl 98,3 u. 98,0; SZ. 5,1 u. 7,7; VZ. 190,0 u. 188,5. Das erhaltene Öl erwies sich als frei von Baumwollsamensöl u. Sesamöl u. genügte den Ansprüchen des D.A.B. 5. (RIEDEL'S Berichte 1912. 36—37. 9/3.) BUSCH.

J. D. Riedel, A.-G., *Untersuchung vegetabilischer Drogen mit Berücksichtigung des D. A. B. 5*. Um bei sämtlichen Drogen die l. Bestandteile einheitlich und hinreichend genau zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen; 2 g der feingepulverten, lufttrocknen Substanz werden mit 100 g des Lösungsmittels übergossen, geschüttelt, das Gesamtgewicht festgestellt und 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen; dann wird 2 Stdn. am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten, nach dem Erkalten die etwa verdampfte Fl. ergänzt, filtriert und 50 g des Filtrats, entsprechend einem g Droge, eingedampft und bei 105° getrocknet. In einer Tabelle werden u. a. die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen bei einigen Drogen angegeben, die höher sind als die nach anderen Methoden erhaltenen. (RIEDEL'S Berichte 1912. 42—52. 9/3.) BUSCH.

O. Tunmann, *Das Mikrosublimat von Gelsemium sempervirens*. Erwiderung auf die Einwände TUTINS (S. 951). Vf. hält seine früheren Angaben (vgl. Apoth.-Ztg. 26. 812; C. 1911. II. 1384) in vollem Umfange aufrecht. (Apoth.-Ztg. 27. 313—14. 27/4. Bern.) GRIMME.

Utz, *Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid*. Zur Vermeidung der Bromverluste, die nach den Angaben verschiedener Autoren eintreten, wenn man nach BUDDE (Gummi-Ztg. 24. 4; C. 1910. I. 1389) hergestelltes Kautschuk-tetrabromid mit HNO₃ bei Ggw. von AgNO₃ zers., empfiehlt Vf., zur Brombest. die von BAUBIGNY und CHAVANNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1197; 138. 85; C. 1903. II. 69; 1904. I. 609) angegebene Methode zu benutzen, die auf der Zers. des Bromids mittels Schwefelsäure-Chromsäuregemisch beruht. Es ist vorteilhaft, den von den genannten Autoren angegebenen App. (vgl. C. 1904. I. 610, Fig. 11) dadurch zu modifizieren, daß man bei *n* nach aufwärts einen kleinen Tropfrichter mit Glashahn anbringt.

Noch bevor dem Vf. die Arbeiten HÜBENERS (Chem.-Ztg. 33. 144. 155; C. 1909. I. 952) zugänglich waren, hat Vf. versucht, die Bromierung des Kautschuks in der Weise vorzunehmen, daß er in einem LINTNERSCHEN Druckfläschchen 0,1 g Kautschuk mit 60—70 ccm W. und 5—7 ccm Brom versetzte und nach dem üblichen Verschließen im Wasserbade einige Stunden lang auf 50—60° erhitze. Wenn die ganze Menge des Kautschuks in weißlichen oder schwach gelben Bromkautschuk übergeführt war, wurde das Bromwasser durch ein halogenfreies Filter abgossen, zum Inhalt des Druckfläschchens dest. W. gegeben, im sd. Wasserbade erhitzt und die Flüssigkeit wieder durch das Filter filtriert. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das abgossene W. farblos war. Der Bromkautschuk wurde mit A. und Ä. abgespült, mit Chlf. übergossen und 6 Stdn. lang beiseite gestellt. Dann wurde das Bromid durch Zusatz von überschüssigem Benzin gefüllt (vgl. HINRICHSEN, KINDSCHER, Chem.-Ztg. 35. 329; C. 1911. I. 1452), nach dem Absetzen auf einem halogenfreien Filter gesammelt, mit A. und Ä. ausgewaschen, im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. getrocknet und dann der Br-Gehalt im BAUBIGNY-CHAVANNESCHEN App. bestimmt. Der bei sechs Bestst. ermittelte Bromgehalt schwankt zwischen 70,12 und 70,25%, während sich für C₁₀H₁₈Br₄ 70,14% berechnen. In

einer Probe Parakautschuk wurde mittels des Verf. ein Kautschukgehalt von 93,96 und 93,72% festgestellt.

Vf. ist mit Verss. beschäftigt, die den Zweck verfolgen, die durch die Ggw. N-haltiger Stoffe im Rohkautschuk bedingte Fehlerquelle zu beseitigen. (Gummi-Ztg. 26. 908—70. 2/3. München. Chem. Abt. der hygienisch-chem. Untersuchungsstation.)
ALEXANDER.

Fritz Frank und Ednard Marckwald, *Verfahren zur direkten Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile und der Verunreinigungen im Rohkautschuk*. Vorläufige Mitteilung. Die Veröffentlichung von BEADLE und STEVENS (S. 1160) veranlaßt die Vf., mitzuteilen, daß sie mit Verss. beschäftigt sind, das von den Vf. früher (Gummi-Ztg. 22. 1344; C. 1908. II. 1299) angegebene Löseverf. zur Mineralstoffbest. in Kautschukwaren zu einem Verf. zur Best. der N-haltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks auszugestalten. Als Lösungsmittel werden Xylol, Cumol u. ähnlich sd. Paraffin-KW-stoffe angewendet, und es sollen wasserhelle filtrierbare Lsgg. sowohl durch Anwendung von Wärme, als auch durch die Einw. von Licht bei gewöhnlicher Temp. erzielt werden. (Gummi-Ztg. 26. 936—37. 15/3. Berlin. Chem. Lab. für Handel u. Ind. Dr. ROB. HENRIQUES Nachf.)
ALEXANDER.

Wiebelitz, *Die Untersuchung von Asa foetida*. Nach Verss. des Vfs. haben gerade die aschenreichen (50—70%) Sorten einen viel stärkeren Geruch, so daß sie für viele Zwecke viel brauchbarer sind als die Arzneibuchware mit einem Höchstgehalte von 15% Asche. Die Herst. der Durchschnittsprobe geschieht am besten durch mehrstündiges bis mehrtägliches Aussetzen des Harzes der Kälte, nachfolgendes Pulvern der dadurch spröde gewordenen M. und Trennung von Unreinigkeiten durch Sieben. Auf diese Weise gehen flüchtige Bestandteile und auch W. nicht verloren. (Pharm. Zentralhalle 53. 435—36. 25/4.)
GRIMME.

H. C. Fuller, *Traganth und seine Verfälschung mit anderen Gummiarten*. Stammpflanze und Gewinnung von echtem Traganth werden beschrieben. Als Verfälschung kommen hauptsächlich in Betracht Gummi von Sterculiaarten, vor allem von Sterculia urens. Der Gummi bildet gestreifte, unregelmäßige Brocken, durchscheinend und nicht bandartig wie Traganth. Oft findet man Rindenstücke, das Pulver ist reinweiß wie bei den besten Traganthsorten. Die Rinde enthält charakteristische Steinzellen, die mit in das Pulver übergehen, wodurch die Identifizierung ziemlich erleichtert wird. Mit W. gibt der Gummi eine undurchsichtige, klumpige Gallerte, während Traganth einen glatten, klaren Schleim gibt. Die wss. Lsg. ist ausgesprochen sauer gegen Lackmus, färbt sich nicht mit Jod, zum Unterschied von Traganth, der infolge seines Stärkegehaltes eine Blaufärbung gibt. Auch gibt er, mit Alkali erwärmt, keine Gelbfärbung. Kocht man die wss. Lsg. mit verd. HCl, so erhält man eine klare, rötliche Lsg., Traganth liefert bei gleicher Behandlung eine braune Lsg. und einen flockigen Nd. — Sind Mischungen beider Gummisorten vorhanden, so kompliziert sich der Nachweis sehr. Als bestes Reagens dient ihr Verhalten gegen Borax. 2 g des Pulvers gibt man in einen graduierten 100 ccm-Zylinder, befeuchtet mit A. und verarbeitet mit 50 ccm W. zu einer glatten Mischung. Andererseits löst man 2 g Borax in 50 ccm W., gibt die Lsg. zum Schleim, schüttelt gut durch und läßt wohlverschlossen über Nacht stehen. Traganth bildet eine leicht ausfließende, dünne Lsg., während Sterculiagummi eine fadenziehende Lsg. gibt. Sterculiagummi gibt bei der Dest. mit Mineralsäuren reichliche Mengen flüchtige SS., vor allem Essigsäure, während Traganth nur wenig oder gar keine flüchtige SS. bildet. (Amer. Journ. Pharm. 84. 155—58. April. Washington, D. C. Inst. für industrielle Unterss.)
GRIMME.

Technische Chemie.

E. Gotschlich u. H. Bitter, *Kontrolle der Trinkwasserversorgung Alexandriens (Jewell-Schnellfilteranlage) in den Jahren 1907—1910*. Mit Ausnahme einiger durch Betriebsstörungen verursachter hoher Keimzahlen im filtrierten W. war der bakteriologische Effekt der Wasserreinigung und die äußere Beschaffenheit des W. nach seiner Fällung mit Alaun und Filtration ein sehr guter. Störungen sind sehr selten und durchweg vermeidbar, d. h. stets durch ungenügende Alaunmenge oder ungenügende Dauer des Klärprozesses verschuldet, sind dem System selbst nicht zur Last zu legen und, falls vorkommend, bei steter Kontrolle des Klarheitsgrades und Bakteriengehaltes leicht und rasch zu erkennen und ebenso sicher und schnell zu heben. Durch Vermehrung der Alaundosis, durch Wiederherstellung der n. Klärdauer und durch einmaliges längeres Waschen (bis zu 15 Minuten) der stärker verschmutzten Filter läßt sich selbst nach einer schweren Störung der n. Filtrationseffekt binnen wenigen Tagen wiederherstellen. — Die Anlage arbeitet 6 Jahre, ohne daß der Filtersand erneuert zu werden brauchte. (Gesundheitsingen. 34. Nr. 43. 28/10. 1911. Alexandrien u. Cairo.) PROSKAUER.

G. Stein, *Über Konversionssalpeter-Mutterlaugen* (vgl. MILBAUER, S. 1594). Der Vf. berichtet, daß bereits im Jahr 1878 in der Chem. Fabr. Kalk bei Köln das J aus Salpeterlaugen als Kupferjodür gewonnen wurde. (Chem.-Ztg. 36. 424. 16/4. [27/3.] Cassel-Wilhelmshöhe.) JUNG.

P. Paglianti, *Über den Einfluß des Siliciums auf die Eigenschaften des Flußeisens*. Vf. untersuchte eine Reihe von im elektrischen Ofen hergestellten Eisen-Siliciumlegierungen mit einem Si-Gehalt bis 5% in unbehandeltem, geglühtem und abgeschrecktem Zustand bezüglich ihrer chemischen Zus. u. ihres Gefüges, der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung, Kontraktion, Härte, Kerbzähigkeit), der D., der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 9. 217—30. 8/4. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Franz Knorr, *Über Marottyöl*. Das Öl ist wahrscheinlich indischer Herkunft. Es ist dickflüssig, lichtgelb; bei normaler Temp. scheiden sich strauchähnliche Krystallaggregate von Stearopten aus. Im überhitzten Zustand ist es goldgelb, sehr viscos und ähnelt im Geschmack und Geruch der Butter. Es neigt nicht zum Ranzigwerden. $D_{20} = 0,96$; $D_{15,5} = 0,9632$; E. $18,6^{\circ}$; Verseifungszahl 207; Jodzahl 95,5—96,3; Hefernzahl 95,5%; unverseifbare Bestandteile 0,96% (Phytostearin). Die Fettsäuren des Öles sind licht elfenbeinfarbig, amorph, Titertest 41,4%, sind nicht preßbar; Verseifungszahl 211; Jodzahl 102,03%; F. $44,1^{\circ}$. Die Acidität der geprüften Ölproben lag zwischen 5,75 und 8,3, als Ölsäure berechnet 2,8—4,1%. Die Fettsäuren enthalten 61,63% gesättigte und 37,98% ungesättigte. Marottyöl ist sehr schwer verseifbar; die Seife ist sehr spröde, hart und brüchig. Die Elaidinprobe ergab, daß das Öl den trocknenden Ölen zuzuzählen ist. Das Öl ist l. in Methylalkohol, Amylalkohol, PAe., Ä. und Chlf., teilweise l. in Aceton und Essigsäureanhydrid, unl. in A. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 103. 15/4.; Seifensieder-Ztg. 39. 436—37. 24/4. [19/3.] Chem.-techn. Lab. der „Monopol“, Kerzen- u. Seifenfabr. A.-G. Jungbunzlau.) JUNG.

Franz Goldschmidt, *Die moderne Entwicklung der Seifen- und Rohglycerinindustrie*. Zusammenfassender Vortrag vor dem Bezirksverein Schlesien des Vereins deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 808. 26/4. [16/1.*]) FÖRSTER.

A. Zimmermann, *Über die verschiedenen Methoden der Gewinnung und Präparation des Kautschuks*. Überblick unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei *Manihot Glaziovii*, der Stammpflanze des Cearakautschuks. Vortrag in der Delegiertenversammlung des wirtschaftlichen Landesverbandes von Deutsch-Ostafrika. (Gummi-Ztg. 26. 636—40. 26/1.; 676—79. 2/2.; 721—22. 9/2. [23/5. 1911*].)

ALEXANDER.

Emil Mosinger, *Chemie des Kautschuks und der Guttapercha*. Jahresbericht über die im Jahre 1911 erschienenen wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Arbeiten. (Gummi-Ztg. 26. 718—21. 9/2. 756—58. 16/2. 854—56. 1/3.)

ALEXANDER.

Robert Nowotny, *Zur Holzkonservierung mit Fluoriden*. (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 81; C. 10. I. 1657.) Mit einem neuen Fluorpräparat „Bellit“, das aus *Fluornatrium* als Hauptbestandteil und *Dinitrophenolanilin* besteht, wurden Imprägnierverss. angestellt. Je nach dem praktischen Bedürfnis kann das Mischungsverhältnis geändert werden. Die Holztränkung mit Bellit zeigte, daß die Aufnahme der Tränkungsfl. je nach der Holzart sehr verschieden ist. Die Holzschichten werden intensiv gelb gefärbt, was als gute Kontrolle der Imprägnierung benutzt werden kann. Die Verss. der Imprägnierung nach BOUCHERIE ergaben, daß der Nitrokörper wesentlich stärker beim Durchgang durch die Holzschichten zurückgehalten wird als die Fluoridlsg. Bei der Kesselimprägnierung durchdringt die wss. Lsg. des Fluorsalzes das Holzgewebe viel rascher, erfüllt also den Stamm von außen her in einer breiten Zone. Es tritt teilweise eine Entmischung ein. Das Dinitroprod. kann also nicht gleichmäßig im Stamm verteilt werden. Es tritt eine Aufspeicherung am unteren und oberen Ende ein, während die mittleren Partien eine mäßige Durchdringung aufweisen. Im Anschluß hieran gibt der Vf. eine Zusammenstellung der Beobachtungen über vor mehreren Jahren mit Kupfervitriol, Fluoriden und *Teeröl* imprägnierte Stämme, aus der hervorgeht, daß mit *Zinkfluorid* behandelte Hölzer sich viel besser erhielten als die mit *Kupfervitriol* imprägnierten. Noch bessere Resultate wurden allerdings mit *Teeröl* erreicht, die Methode wird aber wesentlich teurer. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 100—2. 15/4. Wien.)

JUNG.

Bibliographie.

- Kunststoffe** Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe. Herausgegeben von R. Escales. München. gr. 4. — Jahrgang 2: 1912 (24 Hefte). Mark 18.
- Ledebur, A.**, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 9., neu bearbeitete Auflage von W. Heike. Braunschweig 1911. 8. IX und 176 SS. mit 26 Figuren. Mark 5,50.
- Lehmann, K. B.**, Sonderkatalog über die chemische Industrie und die Gesundheit der wissenschaftlichen Abteilung der internationalen Hygieneausstellung 1911. Berlin 1911. gr. 8. 44 SS. mit 1 Plan. Mark 2.
- Low, A. H.**, *Technical Methode of Ore Analysis*. 5. edition, enlarged. New York 1911. 8. with illustrations. cloth. Mark 15.
- Lodge, O.**, *Der Weltäther*. Übersetzt von H. Barkhausen. Braunschweig 1911. 8. VII u. 107 SS. mit 1 Tafel und 17 Figuren. Mark 3.
- Naumann, C.**, *Die zur Konservierung von Nahrungs- u. Genußmitteln verwendeten chemischen Verbindungen*. Berlin 1911. gr. 8. 16 SS. Mark 0,60.