

Apparate.

Thos. B. Ford, *Ein erprobter Extraktionsapparat*. Vf. beschreibt einen *Extraktionsapparat*, dessen Bau alle Vorteile der Konstruktionen von WILEY und SOXHLET in sich vereinigt. Der App. setzt sich, wie aus der beigegebenen Fig. 54 hervorgeht, aus einer Röhre (A), dem Kondensor (B) u. dem Extraktionsgefäß (C) zusammen. Der App. hat den Vorzug, keinerlei Stopfen zu besitzen. A., Chlf., Aceton u. Ä. dienen als Extraktionsflüssigkeiten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 552—53. April. Washington. D. C. Bureau of Standards.)

STEINHORST.

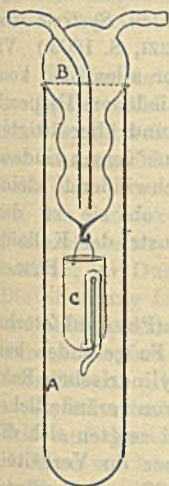


Fig. 54.

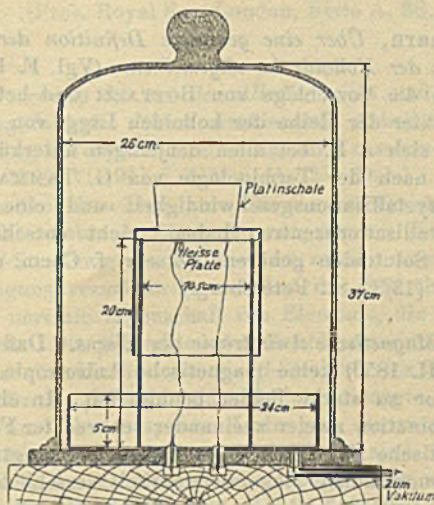


Fig. 55.

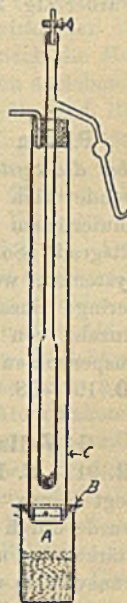


Fig. 56.

George W. Morey, *Ein neuer Apparat zum Sublimieren in Vakuum*. Vf. beschreibt einen aus der beigegebenen Fig. 55 ersichtlichen *Sublimierapparat* für Arbeiten mit Vakuum. Die Erhitzung erfolgt mittels des elektrischen Stroms. Der App. wird bei der Sublimation von Naphthalin, Benzoesäure und Salicylsäure mit Erfolg verwendet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 550—52. April. [9/2.] Bureau of Standards.)

STEINHORST.

W. E. Henderson, *Ein neuer Mantel für den Dampfdichtebestimmungsapparat von Viktor Meyer*. Die Kugel des von VIKTOR MEYER konstruierten *Dampfdichtebestimmungsapparats* ist, wie aus der beigegebenen Fig. 56 ersichtlich, durch ein Becherglas oder Metallgefäß (A) ersetzt; dasselbe ist mit einem Kupferdeckel (B) bedeckt, auf dem der Mantel (C) ruht. Die beschriebene Änderung hat den Vorzug der längeren Haltbarkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 553—54. April. Ohio State University.)
STEINHORST.

Hermann Zimmermann, *Laboratoriumszentrifuge zur quantitativen Trennung und Bestimmung von fester Substanz (Krystall, Niederschlag, Fasern usw.) und Ablauf*. Die Zentrifuge ermöglicht die quantitative Trennung fester Körper von den ihnen anhaftenden Fll., insbesondere die Best. der absoluten Menge Krystall in Rohzuckern. An Hand von Abbildungen wird sie nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben; zu beziehen von E. COLLATZ & Co., Berlin N 4, Kesselstr. 9. Preis 180 Mark. Vgl. HERZFELD u. ZIMMERMANN, S. 1047. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 718—19. 12/4. [21/2.])
RÜHLE.

P. Kraus, *Der Mayersche Farbenmeßapparat*. (Vgl. S. 1075.) Bemerkungen über Auswahl der Farben u. Einstellung der Lsgg. Türkisblau B, das kein Rot im Absorptionsspektrum durchläßt, erscheint geeigneter als Methylenblau BB. (Färber-Ztg. 23. 88—89. 1/3. Tübingen.)
HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, *Über eine genauere Definition der kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloide im allgemeinen*. (Vgl. F. BOTTAZZI, S. 1603.) Vf. wendet sich gegen die Vorschläge von BOTTAZZI und betont vor allem den kontinuierlichen Charakter der Reihe der kolloiden Lsgg. von verschiedenem Dispersitätsgrad. So läßt sich z. B. bei allen denjenigen unterkühlten und übersättigten Systemen, welche nach der Terminologie von G. TAMMANN eine verschwindend geringe lineare Krystallisationsgeschwindigkeit und eine verschwindend kleine Anzahl von Krystallisationszentren haben, nicht entscheiden, ob sie zu den Suspensoiden oder Solutoiden gehören. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 197—98. April. [13/3.] St. Petersburg.)
BYK.

G. Vallauri, *Magnetische Anisotropie des Eisens*. Daß GANS (Physikal. Ztschr. 12. 911; C. 1911. II. 1850) keine magnetische Anisotropie beim Fe gefunden hat, liegt daran, daß er zu starke Felder benutzt hat. In einem zylindrischen Rohr wurde durch Kombination zweier zueinander senkrechter Felder von veränderlicher Stärke eine magnetische Kraft beliebiger Richtung erzeugt; dabei zeigten sich die transversale und longitudinale Magnetisierbarkeit verschieden; aber ihr Verhältnis stieg von 0,437 bis auf 0,937, als die Intensität im Verhältnis 1 : 20 variiert wurde. Man sieht, daß für sehr starke Felder beide Größen einander immer mehr gleich werden. Bestätigt wurden diese Resultate durch Verss. mit einem konstanten Drehfeld. Die Größe der Hysteresisarbeit als Funktion der Grenzmagnetisierung wird nicht von der Anisotropie beeinflußt. (Physikal. Ztschr. 13. 314—16. 15/4. [29/2.] Neapel. Elektrotechn. Inst.)
BYK.

S. Chapman, *Die kinetische Theorie eines Gases, das aus kugelförmigen symmetrischen Molekülen besteht*. Um die letzte MAXWELLSche Methode der dynamischen Theorie der Gase auch auf andere, als die bisher betrachteten Fälle auszu-

dehnen, ist die Kenntniss der Funktion erforderlich, welche die Geschwindigkeitsverteilung in derartigen Gasen wiedergibt. Die einfachste Form unter gewissen Bedingungen ist:

$$\left(\frac{h m}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-h m \Sigma(\mu - \mu_0)^2} [1 + F(\mu - \mu_0, v - v_0, w - w_0)],$$

wo F ein Polynom dritten Grades ist. Es wird die Theorie der inneren Reibung μ und der Wärmeleitung \mathcal{J} in einfachen u. gemischten Gasen ohne Benutzung einer anderen Eigenschaft als der sphärischen Symmetrie der Molekeln abgeleitet. Das interessanteste Ergebnis ist die Gleichung $\mathcal{J} = \frac{2}{3} \mu \cdot C_v$, die bereits MAXWELL unter gewissen einschränkenden Bedingungen abgeleitet hatte, die aber hier ohne Rücksicht auf die Art der Wrkg. zwischen den Molekülen als gültig befunden wird. Diese Formel kann auch, im Gegensatz zu der MEYERschen Formel $\mathcal{J} = 1,60 \mu \cdot C_v$, an Verss. SCHWARZES an He und Ar bestätigt werden. Verschiedene andere abgeleitete Formeln beziehen sich auf die Fälle, daß die Molekeln sich wie elastische Kugeln verhalten oder wie elastische Kugeln, die sich gegenseitig anziehen, oder daß sie sich wie punktförmige Kraftzentren verhalten, die sich umgekehrt wie die n^{te} Potenz ihrer Entfernungen anziehen oder abstoßen. Die oben angegebene Funktion für die Geschwindigkeitsverteilung ist nicht vollständig, da die Funktion F nach ENSKOG im allgemeinen eine unendliche Reihe ist, ausgenommen in dem besonderen MAXWELLSchen Falle. Eine Prüfung der verschiedenen Formeln an Versuchsergebnissen führte zu dem Schluß, daß die wirklichen Verhältnisse am besten durch die Annahme wiedergegeben werden, wonach die Moleküle als elastische Kugeln zu betrachten sind, die mit einem Felde von anziehenden Kräften umgeben sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 411—12. 25/4. 1912. [29/5. 29/6. 1911*].) MEYER.

E. Henriot, *Untersuchung der von den Alkalimetallen emittierten Strahlen*. Die vorliegende Abhandlung faßt die früher erschienenen Arbeiten des Vf. unter eingehender Berücksichtigung des experimentellen Materials zusammen; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 851 u. 1384; C. 1911. I. 1677 u. II. 125. Der Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Von den gewöhnlichen Elementen, für die eine Emission von *Strahlen* wie bei den radioaktiven Elementen in Frage kommt, senden *Kalium* und *Rubidium* β -*Strahlen* aus. Die β -Strahlung des Kaliums ist nahezu homogen und leicht ablenkbar; ihr Durchdringungsvermögen kommt dem der β -Strahlen des Urans nahe. Die Strahlung ist eine normale Eigenschaft des Elements, die dem Atom zukommt und sich spontan äußert. Die β -Strahlen des Rubidiums sind langsamer, ziemlich homogen u. fast ebenso absorbierbar wie die β -Strahlen des Radiums. Bezüglich ihres Wesens gilt das für die β -Strahlen des Kaliums Gesagte. Kalium, Rubidium u. ihre Salze emittieren im Vakuum spontan Ladungen, die zu einem beträchtlichen Teile auf die ionisierenden β -Strahlen zurückzuführen sind. Die Existenz einer Emission von langsamen Ladungen konnte nicht nachgewiesen werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 377—404; 26. 54—144. März, Mai.) BUGGE.

Alexander Samsonow, *Über den Becquereleffekt in Uranylsulfat-, Chininsulfat- und Chlorophylllösungen*. Der Becquereleffekt wurde an den im Titel genannten Lsgg. untersucht. Das Vorzeichen des Potentials ist negativ bei Uranyl- und Chininsulfat, positiv bei Chlorophyllsg. Der Gang der Kurven Potential—Zeit läßt sich am besten durch die Annahme eines mit einem Diffusionsvorgang verbundenen Aufladungsprozesses erklären. Im Lichte tritt Ermüdung ein, und zwar als annullierender Prozeß bei Uranylsulfat, als umladender bei Chininsulfat und Chlorophyll. Es existiert eine Nachwrkg. im Dunkeln. Bei Uranyllsgg. sind Spuren

von Uranosalz zur Ausbildung des Effekts nötig. Der gelbe Farbstoff der Pflanzen ist im Gegensatz zum Chlorophyll aktinoelektrisch unempfindlich. Die maximale Wrkg. tritt in Spektralbereichen maximaler Absorption ein. Es wird eine Parallele zwischen dem Becquereleffekt und den Lichtreaktionen gezogen und im Anschluß an die Auffassungen an BYK und GOLDMANN die Vermutung ausgesprochen, daß der lichtelektrische Effekt nicht eine Folge, sondern der Vorläufer der chemischen Rk. ist. Insbesondere wird in der Ermüdung und in der Nachwrkg. beim Becquereleffekt eine neue Analogie zu gewissen Erscheinungen bei Lichttrkk. gefunden. Es wird die Hypothese ausgesprochen, daß die CO_2 -Assimilation, ähnlich wie andere photochemische Rkk., durch die Ausbildung von Ladungen bedingt ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 33—60. April. Leipzig. Photochem. Abteilung des Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Lüppe-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie*. (Vgl. S. 547.) XIII. Über die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten. Allgemein wurde früher die Rolle der Gelatine in einer Bromsilbergelatineemulsion als die einer chemischen Sensibilisation aufgefaßt. Doch spricht hiergegen, daß Gelatine- und Kolloidumulsionen bei gleichem Dispersitätsgrad des AgBr keine wesentlich verschiedene Empfindlichkeit zeigen. Vf. sucht die Rolle der Gelatine in Vorgängen, die sich vor der Belichtung, d. h. bei der Reifung abspielen. Hierbei spielt auch die Entstehung von Ag-Keimen mit. Am wichtigsten erscheint die Einlagerung der Gelatine in das AgBr-Korn, die eine fermentative Fortpflanzung einer lokalen Reduktion verhindert, so daß die Gelatine als „Filter gegen Keimwirkung“ fungiert. Das bindemittelfreie AgBr schließt demgemäß viel schwächer und darf daher nicht so empfindlich gemacht werden wie die Bromsilbergelatineemulsion. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 182—89. April. [11/2.] Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) BYK.

Anorganische Chemie.

Niels Bjerrum, *Die Dissoziation und die spezifische Wärme von Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen*. Die Arbeit ist als eine Fortsetzung der Verss. von PIER (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 901; C. 1910. II. 1757) aufzufassen. Während aber PIER bei seinen Verss., deren Zweck die Best. der spezifischen Wärme des Wasserdampfes u. der beigemengter Gase war, die Dissoziation des Wasserdampfes durch den Zusatz von überschüssigem H_2 zurückdrängte, hat der Vf. eine möglichst weitgehende Dissoziation erzielt, u. zwar 1. durch Verwendung äquivalenter Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff und 2. durch Verringerung des Anfangsdruckes. Es ergab sich jedoch, daß bei hohen Temp. die maximal erreichte Temp. stets kleiner war, als sie der frei verendenden Explosionswärme entsprach; dies konnte durch einen merklichen Wärmeverlust während der sehr kurzen Explosionsdauer erklärt werden. Um diesen auszuschalten u. gleichzeitig die Dissoziation des Wasserdampfes nach der Explosion berechnen zu können, hat der Vf. folgendermaßen gearbeitet: Es wurde Knallgas sowohl in Ggw. eines Überschusses von N_2 wie eines solchen von H_2 zur Explosion gebracht. Da die spez. Wärmen von H_2 und N_2 nahe gleich sind, so kann die Differenz der beobachteten Maximaldrucke nur durch die bei N_2 -Überschuß auftretende Dissoziation des Wasserdampfes erklärt werden, die bei H_2 -Überschuß praktisch verschwindet. Auf die Einzelheiten der Berechnung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es ergab sich für den Dissoziationsgrad α in % bei 1 Atm. Gesamtdruck folgende Tabelle, die sich den früheren Bestst. bei tiefsten Temp. gut anschließt.

T (abs.)	2642	2698	2761	2834	2929
α	4,3	7,5	6,6	9,8	11,1.

Für die mittlere spezifische Wärme wurde entsprechend folgende Tabelle erhalten:

T	2936	3108	3254	3337
C_0 (288, T)	10,05	10,54	10,46	10,89.

Ferner wird eine thermodynamische Formel aufgestellt u. begründet, die sich für alle Temp. gut bewährt. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 513—36. 23/4. 1912. [16/12. 1911.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Niels Bjerrum, *Die Dissoziation und die spezifische Wärme von Kohlendioxyd bei sehr hohen Temperaturen nach Explosionsversuchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden auf die Explosion von Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen ausgedehnt, und zwar bei Überschuß von CO u. Ggw. von N₂. Die Berechnung der Verss. erfolgte in ganz analoger Weise wie oben. Es ergab sich für die mittlere Molekularwärme zwischen Zimmertemp. u. 2987° der Wert 10,9, ferner für den Dissoziationsgrad α in % die folgende Tabelle (für 1 Atm.):

T	2690	2879	2900	2945	3116
α	21,0	51,7	49,2	64,7	76,1.

Wiederum stehen die Versuchsergebnisse in befriedigender Übereinstimmung mit der thermodynamischen Formel. (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 537—53. 23/4. 1912. [16/12. 1911.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Beckmann, *Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen, —35,7 bis —82,9°.* Nach Versuchen von W. Weber. (Vgl. BECKMANN, WAENTIG und NIESCHER, Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 17; C. 1910. II. 277), STEELE, MC INTOSH und ARCHIBALD (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 129; C. 1906. I. 1597). Es werden zwei Apparate für ebullioskopische Versuche bei tiefen Temperaturen beschrieben, ein Siedeapparat für H₂S und leichter kondensierbare Gase und ein allgemeiner anwendbarer Siedeapparat für schwer kondensierbare Gase. — Die Bestimmungen erstreckten sich auf *Lösungen von Toluol in flüssigem Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff.* Die Konstanten sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Lösungs- mittel	F.	Kp.	K aus Siedeverss. Gel. Subst.: Toluol	K nach BECKMANN- ARRHENIUS	K nach TROUTON	K nach Siede- verss. von STEELE und Mitarbeitern
H ₂ S	—82,3°	—60,2°	6,3	6,67	6,95	5,25—5,5
HJ	—51°	—35,7°	28,3	29,2	29,1	—
HBr	—86°	—68,7°	15,0	16,2	15,9	20,9—22,0
HCl	—112°	—82,9°	6,4	6,85	6,7	22,1—23,8

Durch die von ESTREICHER u. SCHNERR (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. A. 345; C. 1910. II. 1737) mitgeteilten Verdampfungswärmen obiger verflüssigten Gase werden die ebullioskopisch gefundenen Werte im wesentlichen bestätigt. — Jodwasserstoff wurde aus Phosphortrijodid dargestellt und zunächst in W. bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet; aus solchen Lsg. läßt sich beim Erwärmen das Gas im Strom bequem entwickeln. Zum Trocknen wird Calciumjodid verwendet, da CaCl₂, HCl ausgibt. Kommt es nicht in Berührung mit Kork, Kautschuk etc., so kondensiert es sich zu einer schwach amethystfarbigen Fl. — Bromwasser-

stoff bildet eine schwach gelbliche, wasserklare Fl. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 297—309. 28/3. 1912. [30/12. 1911.] Lab. f. angewandte Chem. d. Univ. Leipzig.)
BLOCH.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. I. Mitteilung. Metall-ammoniakverbindungen.* Eine direkte Messung der Kraft, mit der sich Moleküle zu Molekularkomplexen verbinden, ist schwierig; leichter ist die Messung der Energie, die zuzuführen ist, damit diese Komplexe wieder zerfallen. Der Zerfall ist abhängig von Druck, Temp. und chemischer Affinität. Hält man den Druck konstant, so bleibt die Zerfallstemp. als einzige Funktion der Bindungsenergie übrig. Beim Zerfallspunkt ist die durch die Wärmeschwingungen hervorgerufene lebendige Kraft gerade gleich der chemischen Affinität. Es muß die Temp. des Zerfalls ein Maßstab für die Energie der Nebenvalenz sein. Durch Vergleich der Zerfallstemp. z. B. von Ammoniakaten läßt sich die relative Größe der Affinität messen. — Vf. hat zunächst die NH_3 -Tensionen von Verbb. des Typus $\text{MX}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ untersucht. Es wurde gefunden, daß die Energie der Nebenvalenz eine Funktion des Atomvolumens des Zentralmetalles ist. Aus einer Tabelle der beobachteten Werte (Hexaammoniakverb. der Chloride verschiedener Metalle) ist ersichtlich, daß die Dissoziations-temp. mit steigendem Atomvolumen des Metalles fällt. Es herrschen bei den Ammoniakaten der Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate etc. die gleichen Verhältnisse. Bei substituierten Ammoniakaten scheint das Molekularvolumen der organischen Base gleichfalls ein wesentlicher Faktor für die Beständigkeit der Verb. zu sein.

Natürlich ist das Atomvolumen nicht der einzige Faktor, welcher die Beständigkeit bestimmt. — Keines der Metalle, deren Atomvolumen größer als 14 ist, vermag bei Zimmertemp. eine Hexaammoniakverb. zu bilden. Die Verbb. der Erdalkalien mit 8 Mol. NH_3 müssen anders gedeutet werden. Je größer das Atomvolumen ist, desto mehr verschwindet der Einfluß des Atomvolumens. Es scheint, daß die Differenz der Dissoziations-temp. eine konstante Änderung mit einer Bruch- oder Wurzelfunktion des Volumens erfährt; das Prod. der dritten Wurzel aus der absol. Temp. und dem Atomvolumen ist annähernd konstant. Man kann demnach aus der Tension der Ammoniakate das Atomvolumen und umgekehrt angenähert berechnen. — Ferner läßt sich ein Einfluß der Anionen auf die Anlagerung, bezw. Abdrängung der addierten Moleküle nachweisen. Das Verhältnis der Temp., bei denen z. B. Chlor- u. Bromverb. gleichen Druck besitzen, ist auch bei verschiedenen Zentralatom ein ziemlich ähnliches. Vf. erläutert dies durch Beispiele; er nennt dieses Verhältnis Tensionsmodul, z. B. Cl/Br. Mit Hilfe dieses Moduls (ca. 1,08) kann man die Tension des Bromidammoniaks berechnen, wenn die des Chloridammoniaks bekannt ist. Bei diesen Beziehungen kommen jedoch auch Abweichungen vor, z. B. bei den Ammoniakaten des Zn (Modul ca. = 1). Fast alle *Tensionsbest.* von ISAMBERT (C. r. d. l'Acad. des sciences 1868) an *Ammoniakaten* sind unrichtig. Der Typus der Kurven ist zwar richtig; sie liegen aber bei ganz falschen Temp.

Für alle Drucke gelten die gleichen Tensionsmoduln (Regel von RAMSAY und YOUNG). Die Regelmäßigkeiten, die sich auf den Kp. von Fl. beziehen, sind auch auf die Dissoziation im reversiblen Gleichgewicht anwendbar. Vf. zeigt das an einigen Beispielen. Hat man eine einzige Tensionskurve aufgenommen, so läßt sich die ganze Tensionskurve auch eines anderen Hexaammoniakates berechnen, wenn nur ein einziger Punkt ermittelt ist. Dies hat sicher auch für andere dissoziierende Systeme Geltung; selbst auf die Löslichkeit wird es sich anwenden lassen. — Aus den Tensionskurven kann man die Bildungswärmen berechnen. Diese sind umso geringer, je niedriger der Zersetzungspunkt liegt. Aus den angestellten Messungen geht hervor, daß die Bildungswärme der Bromide stets höher ist, als die der Chloride. — Die verwendeten Ammoniakate wurden durch Behandeln der

entwässerten Metallverb. mit NH_3 bereitet. Die *Halogenide des Ni, Co, zweiwertigen Fe, Zn, Cd, Mg, Be*, das CuCl_2 , die *Sulfate von Ni, Co u. Fe* nehmen sämtlich je 6 Mol. NH_3 auf. Mn- und Zn-Sulfat, auch die Hypophosphite von Co und Ni besitzen diese Aufnahmefähigkeit nicht. Für alle Verb. ist die geringe D. charakteristisch. — Für die Messungen wurde die Substanz in ein Rundkölbchen von 6 ccm Inhalt gebracht, das zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ gefüllt und mit dem Manometer verbunden war. Andererseits stand das Manometer mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Zunächst wurde Kölbchen und Manometer leer gepumpt, dann im Ölbad so lange auf bestimmter Temp. gehalten, bis konstanter Druck herrschte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1322—31. 11/5. [26/3.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) JOST.

Albert Brun, *Über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen*. Gegenüber einer Bemerkung von ENDELL und RIEKE (S. 1179) betont Vf., daß er bereits (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 13. 352; C. 1903. I. 732) zwischen einer Temp. der Verflüssigung und einer Temp. der Zerstörung der kristallinen Struktur (destruction du réseau) unterschieden habe. Die Temp. von 1010° , bei welcher Spodumen sich stark ausdehnt und bei leichtem Stoß in Staub zerfällt, habe er nicht als F. bezeichnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 68. 23/4. [5/3.] Genf. GROSCHUFF.

C. Gillet, *Reduktion von Zinkoxyd durch Wasserstoff*. Über die Frage, ob ZnO durch H reduziert wird, finden sich in der Literatur einander widersprechende Angaben. Es wurde deshalb trockener H über ZnO geleitet und erhitzt. Dabei zeigte sich, daß in der Tat ZnO durch H reduziert wird, und daß es sich um eine reversible Rk. handelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 106—7. April.) HENLE.

Chr. Winther, *Über die Reduktion von Mercurisalz durch Ferrosalz und Licht*. Angesichts der Beschleunigung, welche die Oxydation des Ferrochlorids durch ultraviolettes Licht erfährt, versuchte Vf., bei der Oxydation von FeCl_2 durch Mercurisalze das Oxalat als Oxydationsbeschleuniger durch Licht zu ersetzen. In der Tat wird eine gemischte w. Lsg. von Ferro- und Mercurichlorid durch einstündige Bestrahlung mit der Quarz-Hg-Lampe durch Ausscheidung von Kalomel schwach getrübt. Die Verss. wurden durch gleichzeitige Bestrahlung verschiedener Lsgg. in gleichem Abstände von der Lampe ausgeführt. Bei vielen Verss., bei denen es sich um den Einfluß von O_2 handelte, wurde CO_2 zur Verdrängung desselben benutzt. Ein Einfluß der Konzentration des Ferrosalzes ist für kleine und konstante Mercurisalmengen nicht vorhanden. Die maximale Wrkg. wird erreicht, wenn die Lsg. äquivalente Mengen von Ferro- und Mercurisalz enthält. Für kleine Hg- und große Fe-Mengen steigt die Empfindlichkeit mit der Verdünnung stark an. Ist dagegen Ferro- und Mercurisalz in äquivalenten Mengen vorhanden, so ist die Verdünnung von weit geringerer Bedeutung. Nach den Erfahrungen, welche früher bei der Kalomelfällung in oxalathaltigen Mischungen gemacht wurden, erwartete Vf. einen entscheidenden Einfluß der Sauerstoffmenge auf die Lichtempfindlichkeit. Aber es zeigte sich nur bei großem Überschuß von FeCl_2 ein Einfluß von O_2 , und auch dann war er nur mäßig. Die Rührung erhöht etwas die Lichtwrkg., da hierdurch stets neue Teile der Fl. dem Lichte ausgesetzt werden. Der Temperatureinfluß geht daraus hervor, daß unter vergleichbaren Umständen bei 20° 0,433, bei 60° 0,481 Milliäquivalente HgCl_2 abgeschieden wurden. Verss. mit Quarz-, Uviol- und gewöhnlichem Glase zeigten, daß die wirksamsten Strahlen bei Wellenlängen $< 265 \mu\mu$ liegen. Aber auch für Strahlen $> 300 \mu\mu$, die von FeCl_2 absorbiert werden, ist das Gemisch empfindlich. Dies bestätigt die vom Vf. aufgestellte Regel, wonach bei Oxydations-Reduktionsrkk. der oxydable Stoff der lichtempfindliche Bestandteil ist. Vf. schlägt vor, die elektromotorisch wirksame

Rk. für einen *elektrischen Lichtakkumulator* zu verwenden, der wegen des langsamen Verlaufes der Gegenreaktion eine längere Aufbewahrung der durch das Licht erzeugten Energie gestattet. Es werden Spannungen bis zu 90 Millivolt erzeugt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 60—68. April 1912. [November 1911.] Kopenhagen.)

Brk.

R. Luther und A. Lenbner, *Löslichkeit von Chlorsilber und Bromsilber in Natriumsulfatlösungen*. Silberionen bilden mit Sulfitionen Komplexe nach der Gleichung: $\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{''} = \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{''}$. Die Bildungskonstante des Komplexes: $\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{''}]}{[\text{Ag}^+][\text{SO}_3^{''}]^2}$ hat bei 25° den Wert von rund $2,5 \cdot 10^{+8}$. Entsprechend der Bildungs-

gleichung ist die Löslichkeit von Halogensilber in halogenfreien Natriumsulfatlsgg. proportional der Konzentration des Sulfits, wie VALENTA (Phot. Chemie 101; Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 103. Tl. IIb. 191) experimentell fand. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 389—94. 28/3. [16/2.] Wiss. phot. Inst. Techn. Hochsch. Dresden.)

BLOCH.

Otto Ruff und Oskar Treidel, *Über neue Titanverbindungen (Titanstickstoff u. a.)*. (Vgl. RUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 900; C. 1909. I. 1537.) Titan-tetrabromid wurde gewonnen durch Überleiten von Bromdampf im CO₂-Strom über erhitztes Titan, bezw. Titancarbid im schwer schmelzbaren Glasrohr. Das nötige *Titan-carbid* bereitete man durch Erhitzen einer Mischung von Titandioxyd und Zuckerkohle im allseitig geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten, elektrischen Kohlewiderstands-Ofen auf ca. 1800—2000° bis zum Aufhören der Gasentw. Als Ausgangsmaterial für weitere Verss. diente die Ammoniakverb. des Titan-tetrabromids von der ungefähren Zus. $\text{TiBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Sie lieferte beim Auswaschen mit fl. NH₃ wieder das orangegefärbte Bromid eines amidierten Titanstickstoffs mit etwa 45% Br, dessen Zus. mit der Dauer des Auswaschens schwankte, aber stets in den durch die Formeln: $2\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{TiBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ u. $3\text{Ti}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{TiBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ oder $\text{Ti}(\text{NH}_2)_{2,7} \cdot \text{Br}_{1,3} \cdot 2,6\text{NH}_3$ und $\text{Ti}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Br} \cdot 0,5\text{NH}_3$ bezeichneten Grenzen lag. Zur Entfernung des Br aus der Verb. wurde Kaliumamid (bereitet aus metallischem Kalium und fl. NH₃) verwendet: $2\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{TiBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3 + 4\text{KNH}_2 = \text{Ti}_3\text{N}_4 + 4\text{KBr} + 16\text{NH}_3$. Die Rk. verläuft allerdings nur z. T. in diesem Sinne. Neben Titanstickstoff entstand auch ein saures K-Salz des Titan-diimids: $2\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{TiBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3 + 7\text{KNH}_2 = 3\text{Ti}(\text{NH})\text{NK} + 4\text{KBr} + 17\text{NH}_3$.

Immerhin gelang es auf diese Weise, ein Produkt zu gewinnen, das neben etwa 20% der Ausgangsverb. und etwa 10% des K-Salzes, etwa 70% des gesuchten Titanstickstoffs, TiN₄, enthielt; weiter konnte die Reinheit nicht erhöht werden. — Der neue Titanstickstoff, das *Titaninitrid*, wird im Gegensatz zu dem bekannten Titanonitrid (TiN) von W. zers. unter B. von Titandioxydhydrat und NH₃. Er ist braun (TiN blauschwarz); zerfällt beim Erhitzen in Titanonitrid und Stickstoff: $3\text{Ti}_3\text{N}_4 = 3\text{TiN} + \text{N}$. Bei Verwendung eines Überschusses Kaliumamid ließ sich auch das *Titan-diimidkalium*, Ti(NH)NK, in ziemlich reiner Form als Salz von braunroter Farbe erhalten. Die Bindung des Kaliums in dem Salz ist ähnlich locker wie z. B. die des Natriums im Natriumanilid. An der Luft verbrennt das Salz sofort, einen grünlichen Rückstand von Kaliumtitanat und Kaliumoxyd hinterlassend; entsprechend heftig reagiert es mit W. — Zwecks Reindarst. des Titaninitrids haben Vf. ferner versucht, das halogenfreie Kaliumsalz mit Ammoniumjodid oder Ammoniumsulfid derart umzusetzen, daß das Kalium gegen die Ammoniumgruppe ausgetauscht und das Ammoniumsalz des Titan-diimids, bezw. das letztere selbst neben Jodkalium, bezw. Schwefelkalium gebildet werden sollte. Aber auch hier ergaben sich Schwierigkeiten; der Umsatz ließ sich in dem heterogenen System nur unvollkommen erreichen; die völlige Entfernung des K war nur

dann möglich, wenn gleichzeitig etwas Halogen oder Schwefel an seine Stelle trat. — Entsprechend dem amphoterem Charakter des Titandioxyds zeigt also auch das Titandiimid amphotere Eigenschaften; denn das Reaktionsprod. des Titandiimidkaliums mit KJ, bezw. Schwefelkalium kann kaum anders denn als ein jodwasserstoff-, bezw. schwefelwasserstoffsäures Salz des Titandiimids dargestellt werden.

Die leichte Zersetzbarkeit des Titaninitrids schon bei verhältnismäßig niedriger Temp. in Titanonitrid und Stickstoff veranlaßte die Vff. zu Verss. über dessen Verwertbarkeit zur Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff. Bei der Einw. eines Gemisches dieser beiden Gase im Verhältnis $N_2 : 3H_2$ auf das K-Salz des Titandiimids bei etwa 360° war tatsächlich eine Kontraktion des Gasgemisches zu beobachten, die auf Ammoniakbildung schließen läßt. — Vff. beschreiben eingehend die Gewinnung der genannten Körper, sowie die erforderlichen Apparaturen, desgl. die Ausführung der Analysen. — Titaninitrid erwies sich als unl. in allen üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln. — Die völlige Entfernung des Halogens aus der Ammoniakverb. des Titanstickstoffbromids und die Darst. eines ziemlich reinen Titandiimidkaliums, $TiNHNK$, gelingt nur bei Verwendung eines größeren Überschusses Kalium und etwas längerer Behandlung. Die Analyse ergibt das Verhältnis $Ti : K = 1 : 0,805$; demnach dürfte schon beim Auswaschen mit fl. NH_3 aus der Verbindung wieder etwas Kalium abgespalten werden: $TiNHNK + NH_3 \rightleftharpoons Ti(NH)_2 + KNH_2$. Nach 50-maligem Auswaschen wurde das Verhältnis $Ti : K = 1 : 0,7$ gefunden. Wie das Titaninitrid, so erwies sich auch das K-Salz als unl. in allen üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln; von A. wurde es zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1964—73. 11/5. [22/4.] Danzig. Anorg. u. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochschule.) Jost.

Wilhelm Prandtl und Hermann Manz, Über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd. Hrn. Wilhelm Manchot zur Antwort. (Vgl. S. 1657.) Vff. haben über die Flüchtigkeit des Vanadinpentoxyds mit HF keine Verss. angestellt. Lediglich, um die Rolle des CaF_2 bei der aluminothermischen Darst. von Vanadinmetall nach PRANDTL, BLEYER aufzuklären, konstatierten sie, daß sich beim Erhitzen eines völlig trocknen Gemenges von CaF_2 und V_2O_5 flüchtige Vanadinoxyfluoride bilden, die sich an feuchter Luft unter Abscheidung von V_2O_5 zers.; diese Tatsache war noch nicht bekannt. Daß eine Lsg. von Vanadinoxyden in HF beim Abdampfen einen Rückstand hinterläßt, der beim Glühen flüchtige Vanadinoxyfluoride abgibt, war schon seit langem bekannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1343—44. 11/5. [23/4.] München.) Jost.

A. Werner, Über Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen. I. Rhodiumammoniumsalsze und $Co-NH_3$ -Salze haben große Ähnlichkeit; die bei den Triäthylendiaminkobaltisalszen festgestellte Spiegelbildisomerie (Molekülasymmetrie II) durfte auch bei den Triäthylendiaminrhodiumsalszen erwartet werden. Man kann diese Salze gewinnen nach der Gleichung: $[RhCl_6]Na_3 + 3en = [Rh en_3]Cl_3 + 3NaCl$. Das Chlorid ist nur schwer vollständig von NaCl zu befreien; besser gelingt die vollkommene Reinigung mit Hilfe des Jodids. Die Triäthylendiaminrhodiumsalszen sind vollkommen farblos und krystallisieren in der Regel in glasglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen. Bei den Spaltungsverss. ging man vom Triäthylendiaminrhodiumchlorid aus; als Methode benutzte man zunächst die Fällungsmethode mit Natriumcamphernitronat, die auch hier gute Resultate gibt. Man erhält ein wl. Camphernitronat, das in der Hauptsache dasjenige von l-Triäthylendiaminrhodium ist. In der Lauge bleibt das leichter l. Salz der d-Reihe. Aus den Camphernitronaten lassen sich die Jodide der aktiven Rhodiumreihen darstellen.

Auch die Spaltungsmethode durch Umsatz mit weinsäurem Silber führte zu

guten Ergebnissen; durch Umsetzung des Chlorids erhielt man Triäthylendiaminrhodiumchloridtartrat. Aus der wss. Lsg. krystallisierte bei geeigneter Konzentration zunächst das l-Triäthylendiaminrhodiumchloridtartrat; nachher schied sich das entsprechende d-Salz aus. — Die aktiven Verbb. sind sehr beständig; ihre wss. Lsgg. können eingedampft werden, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet. Auch gegenüber SS. sind die Verbb. vollkommen beständig. Sonderbarerweise ist das Drehungsvermögen der Rhodiumverbb. demjenigen der der Co- und Cr-Verbb. entgegengesetzt. Es gilt der Satz, daß diejenigen Asymmetrieisomeren sich konfiguratив entsprechen, die mit derselben aktiven S. die schwerer l. Salze geben. Nun zeigt sich beim Vergleich der schwerlöslichen Salze der Cr-, Co- und Rh-Reihe, daß die Co- und Cr-Salze der rechtsdrehenden Reihe, die Rh-Salze der linksdrehenden Reihe angehören. Rh besitzt demnach einen entgegengesetzten optischen Drehungsfaktor wie Co und Cr. Die Drehungsvermögen der Triäthylendiaminrhodiumsalze und der entsprechenden Cr-Salze haben gleiche Größenordnung; sie zeigen auffallend nahe Übereinstimmung. — Wegen der Kleinheit der Rotationsdispersion bei den Rhodiumsalzen lassen sich die Bestst. des Drehungsvermögens auch in weißem Licht ausführen. — Aus den Unterss. geht die Befähigung des Rhodiums zur B. von spiegelbildisomeren Verbb. hervor. Die spezielle Natur des Zentralatoms ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Drehungsrichtung der aktiven Verbb.

Triäthylendiaminrhodiumsalze, $[\text{Rh en}_3]\text{X}_3$, aus Äthylendiaminmonohydrat und Natriumhexachlororhodiid, $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Zunächst ergaben sich glashelle Würfel, doch zeigte die Analyse, daß das Triäthylendiaminrhodiumchlorid jedenfalls mit NaCl isomorph und durch Krystallisation von diesem nicht zu trennen ist. Um reines Chlorid zu gewinnen, mußte man zuerst das Iodid darstellen. — Jodid, $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus dem Chlorid in W. und NaJ; durchsichtige, rhomboedrische Krystalle aus h. W. — Chlorid, $[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Schütteln des Jodids in W. mit AgCl; durchsichtige, würfelförmige Krystalle oder auch kleinere, glänzende Nadelchen. — Versetzt man die wss. Lsg. des Chlorids mit *Natriumcamphernitronat*, so scheidet sich wl. Camphernitronat nach kurzer Zeit ab; es dient als Ausgangsmaterial für die Darst. der l-Salze, während aus der Mutterlauge die d-Salze gewonnen werden können. Durch Verreiben des Camphernitronates mit NaJ gelangt man nach mehrfachen Reinigungsprozessen zum reinen *l-Triäthylendiaminrhodiumjodid*, weiße Nadeln; leichter l. als das rac. Salz; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -48^\circ$ ($\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg.). — Zur Darst. des d-Salzes versetzt man die Lauge des Camphernitronats mit festem NaJ, filtriert, dampft ein, zieht mit A. aus und behandelt nochmals mit NaJ. Das d-Jodid ist weiß, krystallinisch; $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +48^\circ$; $[\alpha]_{\text{C}}^{18} = +40^\circ$ (1%ig. Lsg.).

Andererseits läßt sich die Spaltung auch durchführen durch Einw. von d-weinsäurem Ag auf Triäthylendiaminrhodiumchlorid in W.; man gewinnt so das *l-Chloridtartrat*, $l\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige Würfel aus h. Wasser; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -50^\circ$ ($\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg.). — d-Salz, $d\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krusten aus h. W.; nicht ganz rein; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +44^\circ$. — Aus dem l-Chloridtartrat gewinnt man durch NaJ das l-Jodid, $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, glänzende Würfelchen aus h. W.; wird an der Luft matt; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -50^\circ$. — l-Chlorid, $l\text{-}[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, lange, weiße Nadeln; sll. in W.; verwittert an der Luft; $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -50^\circ$. — l-Rhodanid, $[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$, aus Jodid durch KSCN; kleine, würfliche Krystalle; große matte, lanzettförmige Krystalle aus w. W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -72^\circ$. — d-Jodid, $[\text{Rh en}_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kleine Würfelchen aus W.; verwittert an der Luft; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +48^\circ$ ($\frac{1}{2}\%$ ige Lsg.). — d-Chlorid, $[\text{Rh en}_3]\text{Cl}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, lange weiße Nadeln; $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$

= + 48°. — d-Rhodanat, $[\text{Rh en}_3](\text{SCN})_3$, große, undurchsichtige, lanzettförmige Krystalle; gut l. in w. W.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 74^\circ$ (1/2%ige Lsg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1228—36. 11/5. [1/4.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

Organische Chemie.

J. B. SENDERENS, *Katalytische Dehydratation der Alkohole auf trockenem Wege.* (Vgl. SABATIER u. SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 460; C. 1905. I. 1004. 1317.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1907. I. 1245; II. 289. 1154; 1908. I. 1140; II. 150. 227; 1909. I. 908. 1855.) Nachzutragen ist folgendes. Die Metalle in Form von Feilspänen wirken auf Äthylalkohol in folgender Weise ein:

	Rk.-Temp.	CO ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	H
Eisen	320°	14,7	2,2	2,2	20,2	60,7
Stahl	365°	13,6	1	2,4	16,7	66,3
Manganeisen	330°	3,8	5	3,1	10,7	77,4
Kupfer	400°	2,1	4,2	2,1	8,5	83,1
Messing	330°	2,4	11,7	1,2	6,8	77,9
Cadmium	295°	4,7	5,5	0,4	0	89,4
Nickel	300°	1,3	7,8	2,2	4,4	84,3

Dimethylcyclohexanol-1,3,4 bildet beim Überleiten über Aluminiumphosphat, Tonerde oder Aluminiumsulfat ein Gemisch der beiden Δ^3 - und Δ^4 -Dimethylcyclohexene, Kp. 103—104° und Kp. 122—124°.

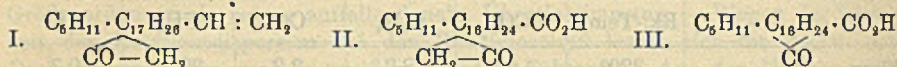
Die folgende Tabelle zeigt die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren gegenüber A.; I. bedeutet die Temp., bei welcher die Rk. beginnt, IIa. und IIb. die Schnelligkeit der Gasentw. bei 340 und 370° pro Minute in ccm, III. die Ausbeute an Äthylen in %:

	I.	IIa.	IIb.	III.
Dicalciumphosphat	330°	2	15	98,7
Tricalciumphosphat	320°	9	22	98,5
Dimagnesiumphosphat	320°	8	20	99
Aluminiumphosphat	320°	9	20	99,5
Magnesiumpyrophosphat	280°	18	32	99,3
Gefällte Kieselsäure	280°	16	30	99,5
Aluminiumsilicat	270°	54	78	99,5
Modellerton	270°	52	75	97,8
Aluminiumsulfat, wasserfrei	265°	75	100	99,5
Gefällte Tonerde	250°	90	120	99,5

Für die Praxis empfiehlt Vf. die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumsulfat, reinem Aluminiumsilicat oder Ton. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 449—529. April.) DÜSTERBEHN.

A. WINDAUS, *Über das Verhalten einiger Abbauprodukte des Cholesterins beim Erhitzen.* (XIV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins.) (Vgl. 13. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3051; C. 1911. II. 1780.) Da das Kohlenstoffgerüst des Cholesterins bis zu Temp. von ca. 300° sehr widerstandsfähig ist (vgl. WINDAUS, Arch. d. Pharm. 246. 145; C. 1908. I. 1453), erscheint es aussichtsvoll, zur Konstitutionsaufklärung des Cholesterins auch Rkk. heranzuziehen, die erst bei höherer Temp.

verlaufen. — Dest. der S. $C_{27}H_{44}O_4$ (vgl. u. a. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3770; C. 1909. II. 1631). Beim Erhitzen der S. $C_{27}H_{44}O_4$ unter vermindertem Druck auf 280–300° entsteht unter Abspaltung von CO_2 und W. ein cyclisches Keton $C_{20}H_{32}O$ (I.), das als das nächst niedrigere Ringhomologe des Cholesterons aufzufassen ist. Die Rk. entspricht der B. von ringförmigen Ketonen aus den SS. der Adipin- und Pimelinsäurereihe. Das Verhalten der S. $C_{27}H_{44}O_4$ beweist, daß sich in ihr die beiden Carboxylgruppen in 1,6- oder 1,7-Stellung befinden; der Ring im Cholesterin, der die sekundäre Alkoholgruppe enthält, ist also ein Sechsering oder ein Siebenring. — Keton $C_{26}H_{42}O$ (I.) wird erhalten, wenn man die S. $C_{27}H_{44}O_4$ mit Essigsäureanhydrid übergießt, dieses bei gewöhnlichem Druck langsam abddestilliert und den Rückstand bei ca. 15 mm Druck auf 280° erhitzt. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 95–96°. Verhält sich gegenüber Lösungsmitteln und Farbenrk. wie Cholestenon. — Oxim, $C_{26}H_{43}ON$. Vierseitige Blättchen aus A., F. 176°, unl. in PAe.



Dest. der S. $C_{25}H_{40}O_6$ (WINDAUS, l. c.). Die S. $C_{25}H_{40}O_6$ geht beim Erhitzen unter Abspaltung von W. und CO_2 in eine *Ketomonocarbonsäure*, $C_{24}H_{38}O_3$ (II.), über; die Rk. entspricht dem Übergang der Homocamphoronsäure in Camphononsäure. In der S. $C_{25}H_{40}O_6$ [= $C_6H_{11} \cdot C_{17}H_{26}(CO_2H)_2$] befinden sich also zwei Carboxylgruppen ebenfalls in 1,6- oder 1,7-Stellung. Durch CrO_3 oder HNO_3 wird die Ketocarbonsäure $C_{24}H_{38}O_3$ zu einer *Tricarbonsäure*, $C_{24}H_{38}O_6$ = $C_6H_{11} \cdot C_{16}H_{24}(CO_2H)_3$, aufgespalten. Die Rk. entspricht dem Übergang der Camphononsäure in Camphoronsäure; es ergibt sich hieraus, daß auch die S. $C_{24}H_{38}O_3$ noch eine CH_2 -Gruppe neben der Carbonylgruppe besitzt (s. Formel II.). Durch diesen Abbau ist die Bindungsweise eines weiteren C-Atoms im Cholesterinmolekül aufgeklärt. — Die S. $C_{24}H_{38}O_6$ gibt bei der Dest. unter Abspaltung von W. und CO_2 eine *Säure* $C_{23}H_{36}O_3$ (III.). Die Ringschließung beweist, daß auch in der S. $C_{24}H_{38}O_6$ zwei Carboxylgruppen sich in 1,6- oder 1,7-Stellung zueinander befinden. — *Säure* $C_{24}H_{38}O_3$ (II.). Bei der Dest. der S. $C_{25}H_{40}O_6$ in der oben angegebenen Weise bei 300–350°. Sechseckige Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 146–147°; meist II., etwas weniger I. in PAe., unl. in W. — *Semicarbazon*, $C_{25}H_{41}O_3N_3$. Blättchen aus A., F. 249–250° (Zers.), wl. in A. — *Säure* $C_{24}H_{38}O_6$. Bei der Oxydation der S. $C_{24}H_{38}O_3$ in Eg. mittels einer wss. Lsg. von CrO_3 auf dem Wasserbade neben einer isomeren, bei 201° schm. S. Krystallwasserhaltige Nadeln aus 60%ig. Essigsäure; schm. wasserfrei bei 216°; II. in A., Aceton, Eg., wl. in Bzl., unl. in PAe. u. W. — *Neutrales Na-Salz*. Nadeln, wl. — *Säure* $C_{23}H_{36}O_6$. Bei der Dest. der S. $C_{24}H_{38}O_6$ in der oben angegebenen Weise. Prismen aus Essigsäure, F. 170°. — *Semicarbazon*, $C_{24}H_{39}O_3N_3$. Blättchen, F. 226° (Zers.), unl. in W. und PAe., l. in sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1316–21. 11/5. [18/4.] Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

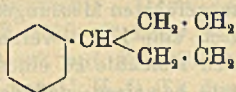
J. Gröh, *Untersuchungen über die Existenz von Racemkörpern in flüssigem Zustande*. Als Versuchskörper diente *traubensaures Methyl*; die Reinheit wurde durch Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit kontrolliert. Bei KAHLBAUMSchem Präparat betrug diese bei 57° 15,7 mm, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A. 17,9 mm; F. 89°. — Bedeutend mehr Schwierigkeiten bereitete die Reinigung des *weinsauren Methyls*. Bei 25° war die Krystallisationsgeschwindigkeit 0,22 mm pro Minute, nach dreimaligem Umkrystallisieren 3,5 mm; F. 50°. — Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit des weinsauren und traubensauren Methyls und ihrer Mischungen wurden in U-Röhren von 2 mm lichter Weite und 0,4 mm Wand-

stärke vorgenommen (FRIEDLÄNDER-TAMMANN). Sämtliche ausgeführten Messungen sind im Orig. in Tabellen zusammengestellt und werden durch eine Kurve veranschaulicht. Nimmt man an, daß die Vereinigung der beiden Moleküle zu einem Racemmolekül langsam vor sich geht, so würden die Resultate beweisen, daß das traubensaure Methyl in fl. Zustände eine Racemverb. bildet. Wenn sich aber die Moleküle mit großer Geschwindigkeit vereinigen können, so ist das Resultat nicht entscheidend.

Vf. hat dann versucht, die Frage durch die Anwendung des EÖTVÖSSchen Gesetzes zu lösen. Er bestimmte die Oberflächenspannung des weinsauren und traubensauren Methyls, ferner die D. bei 100 und 150° und berechnete aus diesen Daten den *Temperaturkoeffizienten der Molekularoberflächenenergie* (Tabelle im Original). Aus den Resultaten geht klar hervor, daß das traubensaure Methyl bei den erwähnten Temp. dissoziiert ist. — Des weiteren wurde die *Verdampfungswärme* der beiden Substanzen bestimmt. Zu diesem Zwecke beobachtete man die Kpp. der Substanzen bei verschiedenen Drucken in dem von ROLOFF beschriebenen App. Es ergibt sich für weinsaures Methyl $\lambda = 16,400$ cal, für traubensaures Methyl $\lambda = 16,070$ cal. Da der Unterschied der beiden Werte nicht außerhalb der Versuchsfehler liegt, so ist anzunehmen, daß beide Substanzen gleiches Mol.-Gew. besitzen, daß traubensaure Methyl also beim Kp. in die beiden Komponenten dissoziiert ist.

Eine andere Methode zur Beantwortung dieser Frage wäre folgende (NERNST). Man bringt den fl. inaktiven Körper in Berührung mit einer gesättigten Lsg. desselben in einem Lösungsmittel, in dem sich der Körper nur wenig löst, bestimmt die Konzentration dieser Lsg., setzt dann eine kleine Menge einer der aktiven Komponenten hinzu und bestimmt nun einerseits die Verteilung der aktiven Komponente zwischen Lsg. und fl. Körper, andererseits die Gesamtkonzentration der Lsg. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt, lassen sich Schlüsse auf die Dissoziation des inaktiven Körpers ziehen. Vf. unterzieht die Verhältnisse bei verschiedenen Dissoziationsgraden einer Betrachtung. Da eine sehr genaue Best. kleiner Konzentrationen erforderlich wird, so erweist sich das traubensaure Methyl für diese Verss. als ungeeignet, weil das weinsaure Methyl ein viel zu geringes Drehungsvermögen besitzt, als daß sich kleine Konzentrationen desselben durch Drehung der Polarisationsebene genau messen lassen könnten. — Aus den Verss. geht folgendes hervor. Temperaturkoeffizient der Molekularoberflächenenergie und Verdampfungswärme des traubensauren Methyls stimmen mit den entsprechenden Werten des weinsauren Methyls überein. Dies beweist, daß das traubensaure Methyl bei der angewandten Temp. in seine aktiven Komponenten dissoziiert ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1441—47. 11/5. [6/4.]) JOST.

J. v. Braun und H. Deutsch, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Homologen des Benzylchlorids*. Wie KIPPING und seine Mitarbeiter gezeigt haben, spalten die Chloride fettaromatischer SS. $C_6H_5 \cdot [CH_2]_x \cdot COCl$ bei der Einw. von $AlCl_3$ intramolekular HCl ab und geben cyclische Ketone, wie Hydrindon, α -Keto-tetrahydronaphthalin etc. Die Vf. haben die sauerstofffreien fettaromatischen Chlorverbb., die jetzt bis zum Phenylheptylchlorid zugänglich sind, auf ihr Verhalten gegen $AlCl_3$ untersucht. Es hat sich gezeigt, daß von den untersuchten Verbb. nur das Phenylbutylchlorid einen ergiebigen Ringschluß zum Tetrahydronaphthalin erleidet. Phenylpropylchlorid wird nur in sehr geringer Menge in Hydrinden umgewandelt; im wesentlichen entsteht ein chlorfreies, hochmolekulares Prod., das sich zweifellos durch HCl-Abspaltung zwischen mehreren Molekülen des Chlorids bildet. Die extramolekulare HCl-Abspaltung wird beim Phenyläthylchlorid zur



alleinigen Rk. Aus Phenylamylehlorid entsteht neben geringen Mengen eines ungesättigten KW-stoffes im wesentlichen Phenylpropylamin (s. Formel).

Phenyläthylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus β -Phenyläthylalkohol und rauchender HCl bei 140° oder aus Benzylcyanid nach dem von v. BRAUN mitgeteilten Verf. Gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 oder Lg. ein Gemenge nicht näher charakterisierbarer Verb. — Phenylpropylchlorid gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ neben wenig Hydrinden ein zähes, chlorfreies, rötliches Öl, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, sich fast vollständig in Ä. löst u. sich bei der Dest. zers. — Ähnlich wie das Phenylpropylchlorid verhält sich sein o-Benzamidoderivat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, indem es ein chlorfreies zähes Prod. liefert, aus dem sich durch Verseifung kein o-Aminohydrinden gewinnen läßt.

Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, entsteht neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen, zähen, nicht destillierbaren Öl, wenn man zu einer Lsg. von Phenylbutylchlorid $AlCl_3$ auf einmal hinzugibt und auf schwach sd. Wasserbad langsam anwärmt. Hydrindenähnlich riechende Fl., Kp_s $74-76^\circ$; Kp . 205° ; D_{20}^4 $0,957$, $n_D^{20} = 1,537$; verändert sich nicht an der Luft; entfärbt nicht Br in der Kälte u. wird von $KMnO_4$ erst bei längerem Schütteln unter B. von geringen Mengen o-Hydrozintcarbonsäure angegriffen. Das Tetrahydronaphthalin weicht in seinen Eigenschaften wesentlich von demjenigen ab, das BAMBERGER und KITSCHOLT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1561; C. 90. II. 107) bei der Reduktion des Naphthalins erhielten. Die Angaben der genannten Autoren erweisen sich zwar, wie eine Wiederholung ihres Vers. zeigt, als zutreffend, doch glauben die Vf., den Unterschied zwischen den beiden Präparaten darauf zurückführen zu können, daß der durch Reduktion dargestellte KW-stoff noch kleine Mengen Dihydronaphthalin enthält. — Unter den beim Phenylbutylchlorid angeführten Bedingungen gibt das Phenylamylehlorid mit $AlCl_3$ neben einem zähen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öl das von BORSCHÉ u. MENZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 190; C. 1908. I. 942) beschriebene *Phenylcyclopentan* (s. Formel); Kp . $213-215^\circ$; D_{20}^4 $0,9385$; $n_D^{20} = 1,5157$. Dieser KW-stoff entsteht in gleich guter Ausbeute, wenn die Einw. des $AlCl_3$ auf das Phenylamylehlorid in überschüssigem Bzl. statt in Lg. oder CS_2 erfolgt; als Nebenprod. wird in diesem Falle das *symm. Diphenylpentan*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot C_6H_5$, erhalten; Fl. von glycerinähnlicher Konsistenz, Kp_{12} $190-200^\circ$. — *Mononitrophenylcyclopentan*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_9$. Aus dem Phenylcyclopentan mittels HNO_3 (D. 1,47) unter Eis-Kochsalzkühlung. Gelbes Öl, Kp_{13} $162-163^\circ$. Die Verb. dürfte im wesentlichen das p-Nitroderivat darstellen, dem vielleicht noch geringe Mengen der o-Verb. anhaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1267-74. 11/5. [6/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Rügheimer und G. Ritter, *Über β -Benzyliminopropylmethylketon* — ein Beitrag zur Kenntnis der Ketoenolformulierung. Der Einfluß, den der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch einen positiveren Rest auf das in β -Stellung befindliche Carbinol des Acetylacetons ausübt, wird an dem β -Benzyliminopropylmethylketon untersucht. In ihm macht sich der Eintritt des positiven Restes darin geltend, daß er in wss. NaOH unl. ist. Trotz dieser Beobachtung, die die Ketoformulierung als berechtigt erscheinen läßt, ist aus dem sonstigen Verhalten der Verb. zu schließen, daß sie mindestens zum größten Teil, vielleicht ausschließlich in der Enolform $CH_3 \cdot C(N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$ zu existieren vermag. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Nach SCHOTTENBAUMANN entstehen zwei stereoisomere o-Benzoylderivate, deren Existenz auf das Vorhandensein der Kohlenstoffdoppelbindung zurückzuführen ist. Salpetrige S. gibt das α -Oximino- β -benzyliminopropylmethylketon, $CH_3 \cdot C(N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(N \cdot$

OH).CO·CH₃. — Während die Einw. von Benzylamin auf Acetylaceton sehr leicht erfolgt, kann eine Wasserabspaltung bei 6-stdg. Erhitzen von Acetylaceton mit Benzylmethylamin nicht beobachtet werden. Sie ist selbst bei 200° nur gering u. erst bei 250° nach 9-stdg. Erhitzen etwas reichlicher. — MÖHLAU erhielt bei der Einw. von Benzylamin auf Acetessigester zwei Verb., die er als die stereoisomeren Formen des Benzylaminocrotonsäureesters, CH₃·C(NH·CH₂·C₆H₅):CH·CO·O·C₂H₅, ansprach. Auf Grund der obigen Unterss. ist für diese Verb. auch die Formel CH₃·C(:N·CH₂·C₆H₅)·CH:CO(OH)·O·C₂H₅ in Betracht zu ziehen. — Nach den Unterss. von CLAISEN über 1,3-Diketone tritt die Neigung zur B. der Hydroxylform um so mehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind. Die Unterss. der Vff. zeigen, daß die Enolform auch existenzfähig ist, wenn der Sauerstoff eines Carbonyls in dem 1,3-Diketon durch einen positiven Rest ersetzt ist.

β-Benzyliminopropylmethylketon, C₁₂H₁₆ON. Aus molekularen Mengen Benzylamin u. Acetylaceton. Tafelförmige Krystalle, schm. bei ca. 24°; Kp.₁₇ 183—183,5°. Die anfangs geringe Gelbfärbung der Verb. im fl. Zustande verstärkt sich beim Stehen. Bleibt beim Erhitzen mit Benzylamin auf Temp. zwischen 100 u. 210° größtenteils unverändert. In geringer Menge entsteht bei dieser Rk. das Benzylacetamid. — *α-Oximido-β-benzyliminopropylmethylketon*, C₁₂H₁₄O₂N₂. Aus dem Keton in Eg. mittels einer wss. Lsg. von NaNO₂. Krystalle aus Bzl., F. 126—127°; ll. in A. und h. Bzl., zl. in Ä.; l. in NaOH mit gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ keine Färbung. Beim Eintragen in sd., verd. H₂SO₄ entsteht ein Prod., das wohl im wesentlichen aus dem *γ*-Oxim des *β,γ,δ*-Triketopentans besteht. — Beim Schütteln des Ketons mit Benzoylchlorid und 1½%ig. NaOH entstehen neben Benzylbenzamid und anderen Prodd. die beiden *O-Benzoyl-β-benzyliminopropylmethylketone*, CH₃·C(:N·CH₂·C₆H₅)·CH:(O·CO·C₆H₅)·CH₃, die sich durch wiederholte fraktionierte Krystallisation zunächst aus A. und dann aus Bzl. + PAe. trennen lassen. — *Niedrigschmelzende Benzoylverb.* Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 119—121° (unter Benutzung eines auf 119—120° vorgewärmten Bades). Geht beim Erhitzen auf ca. 124° in die hochschmelzende Benzoylverb. über. — *Hochschmelzende Benzoylverb.* Tafelförmige Krystalle aus Bzl. Tafeln u. Säulen aus A., F. 132°; wl. in A.; zl. in h. Bzl., l. in Ä.; ist im allgemeinen schwerer l. als die niedrigschm. Modifikation. — Beide Formen des Benzoylderivats geben in A. mit FeCl₃ keine Färbung und werden durch wss.-alkoh. KOH bei gewöhnlicher Temp. unter Abspaltung von Benzoesäure zers. — Die B. eines *C-Benzoylderivats* kann nicht nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1332—40. 11/5. [20/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

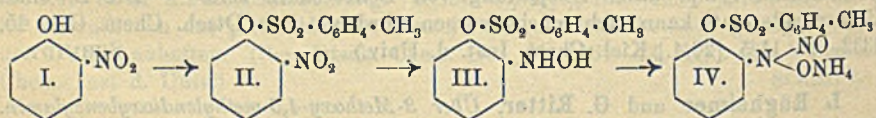
L. Rügheimer und G. Ritter, *Über 3-Methoxy-4,5-methylendioxybenzylamin*. Das *Oxim des Myristicinaldehyds*, C₆H₅(O·CH₃)(O:CH₂)·CH:NOH, wird aus dem Aldehyd, salzsauren Hydroxylamin und Na-Acetat in sd. alkoh. Lsg. erhalten. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 159—160°. — Bei der Reduktion des Oxims mit Zinkstaub und 50%ig. Essigsäure entsteht das *3-Methoxy-4,5-methylendioxybenzylamin*, C₆H₅(O·CH₃)(O:CH₂)·CH₂·NH₂. Fl., Kp._{1.65} 172,5°; gibt mit Chloracetal die *Verb.*, C₆H₅(O·CH₃)(O:CH₂)·CH₂·NH·CH₂·CH(O·C₂H₅)₂ (SALWAY, Journ. Chem. Soc. London 95. 1211; C. 1909. II. 812), die sich nach dem von RÜGHEIMER u. SCHÖN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2374; C. 1909. II. 540) angegebenen Verfahren nicht in ein Isochinolinderivat überführen läßt. — C₆H₁₁O₃N·HCl. Krystalle, F. 222°; die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. — (C₆H₁₁O₃N·HCl)₂PtCl₄. Gelbe Nadeln und Blättchen aus W.; wl. in W.; fast unl. in A. — (C₆H₁₁O₃N, HCl)₂HgCl₂. Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 215°; in A. weniger l. als in W. — *Pikrat*, C₁₅H₁₄O₁₀N₄. Blättrige Krystalle, zwl. in A. — *3-Methoxy-*

4,5-methylendioxybenzylphenylharnstoff, $C_6H_5O_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der Base und Phenylisocyanat. Nadeln aus A.; F. 174°; wl. in k. A. und Ä., leichter l. in Bzl. — 3-Methoxy-4,5-methylendioxybenzylphenylthioharnstoff, $C_6H_5O_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der Base u. Phenylsenfö. Platten aus A., F. 143°; zwl. in A., leichter l. in Bzl. — β -3-Methoxy-4,5-methylendioxybenzyliminopropylmethylketon, $C_6H_5O_3 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Base und Acetylaceton. Krystalle aus hochsd. Lg., F. 73°; wl. in Lg., ll. in Ä. und Bzl., sl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1340—43. 11/5. [20/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind und F. Paschke, *Berichtigung zu unserer Arbeit über das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform*. Vff. hatten Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3072; C. 1911. II. 1856 ihren kryoskopischen Messungen die Gefrierkonstante des Bromoforms mit 151 zugrunde gelegt. Dieser falsche Wert ist durch $K = 144$ zu ersetzen. Unter Benützung der Gefrierkonstante 144 ergeben sich folgende Mol.-Geww.: Propylmethylbenzylphenylammoniumbromid 672,6, Allylmethylbenzylphenylammoniumbromid 734,5, Propylmethylbenzylphenylammoniumjodid 750,3, Isobutylmethylbenzylphenylammoniumjodid 703 und Allylmethylbenzylphenylammonium-d-campfersulfonat 919,3. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1449—50. 11/5. [27/4.] Straßburg.) JOST.

Frédéric Reverdin, *Über Nitrirung des Toluol-p-sulfosäure-o-tolylestere*. *Berichtigung*. In der von REVERDIN u. CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1444; C. 1902. I. 1200) als Toluol-p-sulfosäure-3,5-dinitro-o-tolylestere (vgl. ULLMANN, SAUÉ, S. 229) beschriebenen Verb. vom F. 108—109° liegt der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure-5-mononitro-o-tolylester, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^5[O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)^1]^2$, vor. Er gibt bei der Verseifung mit 4%ig. alkoh. KOH o-Mononitrotoluol-p-sulfosäure und Mononitro-5-o-kresol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1450. 11/5. [1/4.]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 447. 5/5. [30/3.]) SCHMIDT.

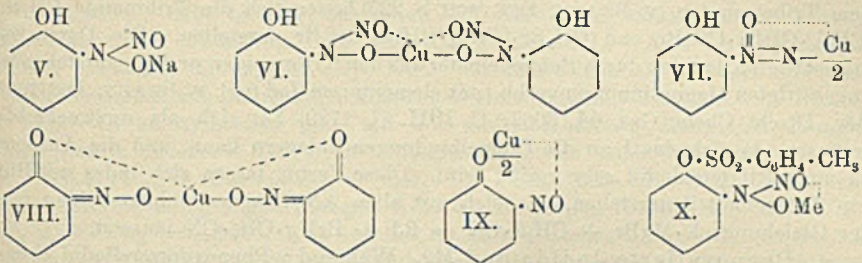
Oskar Baudisch und Nikolaus Karzew, *Über o-Nitrosophenol*. Bei der Darst. des o-Nitrosophenols gingen Vff. vom o-Nitrophenol (I.) aus. Man verwandelte dieses mit p-Toluolsulfochlorid in p-Toluolsulfosäure-[o-nitrophenyl]-ester (II.), reduzierte diesen mit H_2S und NH_3 zu der entsprechenden Hydroxylaminverb. (III.) u. führte diese in Bzl. mit Amylnitrit und NH_3 -Gas in die Nitrosohydroxylaminverb., bezw. deren NH_4 -Salz (IV.) über:



Beim Behandeln mit sd. NaOH entsteht o-Oxy-N-nitrosophenylhydroxylamin-natrium (V.), dessen konz., wss. Lsg. mit konz., wss. Cu-Acetatlg. nach dem Ansäuern mit Metaphosphorsäure ein inneres komplexes Cu-Salz der Zus. (VI.), bezw. (VII.) gibt. — Dieses Cu-Salz ist in W. und fast allen organischen Mitteln sl. mit blaugrüner Farbe und läßt sich aus Aceton in hellgrauen Nadeln gewinnen. In reinem, festem Zustand ist es an Luft und Licht beständig; in Ggw. geringer Spuren S. wird es allmählich tief rot.

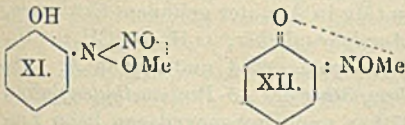
Löst man das graue (reine) Salz in Bzl., so wird die blaugrüne Lsg. ebenfalls nach und nach tief rot, ein Farbenumschlag, der beim Kochen der Lsg. fast momentan erfolgt. Aus der entstandenen tiefroten Lsg. fällt durch Petroleum ein neues inneres, komplexes Cu-Salz der Zus. (VIII.), bezw. (IX.), das Cu-Salz des o-Nitrosophenols. — Das freie o-Nitrosophenol gewinnt man hieraus am besten

über das Ca-Salz. Dieses bildet tiefrote Krusten mit stark grüngoldnem Oberflächenschimmer; spielend l. in k. W. (tiefrot). Schüttelt man diese mit Metaphosphorsäure angesäuerte Lsg. mit PAe., so wird er smaragdgrün u. hinterläßt bei raschem Verdunsten schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln von reinem o-Nitrosophenol; riecht äußerst stechend u. ist ungemein flüchtig. Größere Mengen konnten nicht gewonnen werden, da der größte Teil der Verb. sich mit dem PAe. verflüchtigt. Verdunstet man z. B. im Vakuumexsiccator über CaCl_2 , so bleibt überhaupt kein Rückstand; dagegen wird das CaCl_2 vom gebildeten o-Nitrosophenolcalcium tiefrot. Die smaragdgrünen Ätherlsgg. des o-Nitrosophenols werden durch Spuren Cu tiefrot.



Das o-Nitrosophenol bildet mit einer großen Reihe von Metallen innere komplexe Salze. Fe-Salz, glänzende, grünschwarze Kryställchen; l. in den meisten organischen Mitteln. Co-Salz und Cu-Salz sind fast schwarz gefärbt, lösen sich

aber in organischen Mitteln rot. — Bei der beschriebenen Gewinnung des o-Nitrosophenols gelangt man zu drei verschiedenen Typen von inneren, komplexen Metallsalzen (X., XI. und XII.). — Schneller



läßt sich das o-Nitrosophenol bereiten, wenn man den *p*-Toluolsulfosäure-[o-hydroxylaminophenyl]-ester (III.) in Essigäther mit Ag_2O zu *p*-Toluolsulfosäure-[o-nitrosophenyl]-ester oxydiert und diesen mit Kalkbrei kocht, wodurch der Ester verseift und das Ca-Salz des o-Nitrosophenols gebildet wird. — Der Ester (III.) bildet schneeweiße Nadeln aus Bzl.; F. 112,5°; äußerst beständig. — *p*-Toluolsulfosäure-[o-nitrosohydroxylaminammoniumphenyl]-ester (IV.), schneeweiß aus absol. alkoh. NH_3 durch absol. Ä.; F. 119°; unl. in den meisten organischen Mitteln; wird an der Luft gelb, dann schmutzig braun. — *p*-Toluolsulfosäure-[o-nitrosohydroxylaminophenyl]-ester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO})\text{OH}$, aus dem NH_4 -Salz durch Metaphosphorsäure; schneeweiß aus absol. Ä. durch PAe., F. 76,5°; zers. sich an der Luft sehr rasch unter Verfärbung. — *o*-Oxy-*N*-nitrosophenylhydroxylaminammonium, aus dem Na-Salz (V.) durch Metaphosphorsäure und NH_3 , schneeweiße, stark glänzende Blättchen aus alkoh. NH_3 durch absol. Ä.; F. 136,5°; zers. sich rasch an der Luft. — Cu-Salz des Nitrosophenols, tiefrote, fast schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer aus h. A. — Fe-Salz, glänzende, grünschwarze Kryställchen. — Ca-Salz, fast schwarze Kryställchen. — *p*-Toluolsulfosäure-[o-nitrosophenyl]-ester (s. o.), existiert in zwei starren Formen: Grüne Krystalle; F. ca. 45°, und weiße, glänzende Nadeln aus A.; F. 87,5–88,5°; sl. in Ä. und Essigester. Die grüne, monomere Form geht leicht in die weiße, polymere über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1164–71. 11/5. [27/3.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch, Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion. Homologe des Phenoxybutylens von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$

$O \cdot [CH_2]_x \cdot CH : CH_2$ (worin x größer als 2 ist) lassen sich auf Grund folgender zwei Beobachtungen darstellen. 1. Phenoxylierte Jodide $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_x \cdot J$ zeigen, sobald das Jod aus der Nachbarschaft des Phenolrestes wegrückt, die Reaktionsfähigkeit der gewöhnlichen Alkyljodide. 2. Die von TFFENEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 481; C. 1904. II. 1038) beobachtete leichte Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid und Allylbromid zu Allylbenzol ist auf alle Arten von Alkylmagnesiumhalogeniden, also auch auf die mit Jodäthern entstehenden Verbb. anwendbar. So wird z. B. nach 1. aus Phenoxyamyljodid mit Mg und Trioxymethylen der Phenoxyhexylalkohol, und nach 2. aus Allylbromid, Mg und Phenoxybutyljodid, bezw. Phenoxyamyljodid das Phenoxyheptylen, bezw. Phenoxyoctylen erhalten. Analog dem Tribrombutan (v. BRAUN, DEUTSCH S. 220) lassen sich die Tribromide $CH_2Br \cdot [CH_2]_x \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und $CH_2Br \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ darstellen. Die Darst. von ungesättigten Jodiden durch Behandeln der aus den Tribromiden und Mg entstehenden ungesättigten Magnesiumbromverbb. mit elementarem Jod (vgl. v. BRAUN, DEUTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3062; C. 1911. II. 1780) hat sich als unzweckmäßig erwiesen, da sich das J an die Doppelbindungen anlagern kann, und die Ausbeute an ungesättigtem Jodid sehr gering wird. Diese Verbb. lassen sich indes mit Hilfe von Jodacetonitril darstellen, das sich mit allen Alkylmagnesiumhalogeniden nach der Gleichung: $R \cdot MgBr + CH_3J \cdot CN = RJ + BrMg \cdot CH_3 \cdot CN$ umsetzt.

I. Phenoxylierte Jodide und Mg. Während γ -Phenoxypropyljodid ebenso wenig wie Bromphenetol (GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1048; C. 1904. I. 1493) mit Mg keine komplexe Verb. gibt, nimmt die Rk. bei Verbb. mit längerer Polymethylenkette einen n. Verlauf (vgl. dazu v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4541; C. 1910. I. 250). — *n*-Butylphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Neben 1,8-Diphenoxyoctan aus δ -Phenoxybutyljodid u. Mg in Ä. unter gelindem Erwärmen. Angenehm riechendes Öl, Kp_{10} 87°. — *n*-Amylphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Neben 1,10-Diphenoxydecan (F. 86°) aus ϵ -Phenoxyamyljodid und Mg in Ä. Angenehm riechendes Öl, Kp_{17} 111°. — *Monophenyläther des 1,5-Pentamethylenglykols*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Neben Phenylamyläther und Diphenoxydecan beim Einleiten von O in die aus ϵ -Phenoxyamyljodid und Mg erhaltene äth. Lsg. Glycerinähnliche Fl., Kp_{11} 150—155°. — *Benzoylverb.* Öl. — *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Mittels Phenylisocyanat dargestellt. Kristalle, F. 93°; wl. in Lg. — *Monophenyläther des 1,6-Hexamethylenglykols*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Beim Kochen der aus Phenoxyamyljodid und Mg bereiteten äth. Lsg. mit Trioxymethylen neben Phenylamyläther und Diphenoxydecan. Sirupdicke Fl., Kp_{13} 175°, meist ll. (vgl. v. BRAUN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4110; C. 1907. I. 277). Gibt beim Erhitzen mit rauchender HJ auf 80° in glatter Rk. das Phenoxyhexyljodid. — Bei dem Vers., den Phenoxyheptylalkohol, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus Phenoxyamyljodid, Mg und Äthylenchlorhydrin darzustellen, werden neben großen Mengen Phenylamyläther und Diphenoxydecan nur sehr geringe Mengen einer zwischen 150° und 200° (12 mm) sd. Fraktion erhalten. — Die Darst. von phenoxyhaltigen Acetalen $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_x \cdot CH(O \cdot C_6H_5)_2$ aus den Jodiden $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_x \cdot J$, Mg und Orthoameisensäureestern bereitet ähnliche Schwierigkeit wie die Gewinnung entsprechender Verb. aus fettaromatischen Jodiden (vgl. S. 907). Dagegen erweist sich auch hier für diese Zwecke die Nitromethode als geeignet. — γ -Phenoxynitropropan, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Aus γ -Phenoxypropyljodid und $AgNO_3$ in Ä. neben dem Nitrit $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. Schwach gelbe Fl., Kp_{17} 171—177°. — *Phenoxytropentan*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Kp_{16} 203—209°. — Beide Nitroverb. geben mit $SnCl_2$ in der früher beschriebenen Weise die entsprechenden Oxime. — *Phenoxypropylaldoxim*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$ Kristalle aus Methylalkohol, F. 142°. — *Phenoxyvaleraldoxim*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : N \cdot OH$ Kristalle aus Methylalkohol, F. 112—113°.

II. Magnesiumhalogenalkylate und Alkylbromid. (Vgl. auch DE RESSÉGUIER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 431; C. 1910. II. 387.) Die Verss. werden in der Weise ausgeführt, daß die aus Alkylhalogeniden und Mg bereiteten, äth. Lsgg. unter Eiskühlung mit der anderthalbfachen Menge Allylbromid versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt werden. Das Reaktionsprod. wird in der üblichen Weise zers. u. weiter verarbeitet. Eine Verschiebung der Doppelbindung findet bei der Rk. nicht statt. — *Undecylen*, $C_6H_9 \cdot CH : CH_2$. Aus Octylbromid (aus *n*-Octylalkohol u. HBr) neben Hexadecan. Angenehm riechende Fl., Kp. 188 bis 190° ; D_4^{20} 0,763; $n_D^{20} = 1,4284$. — *Undekadien*, $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH_2$. Neben anderen Prodd. aus 1,5-Dijodpentan. Intensiv riechende Fl., Kp.₁₀ 70— 72° ; D_4^{20} 0,769; $n_D^{20} = 1,4398$. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung Azelainsäure. — *Dekadien*, $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH_2$. Aus 1,4-Dijodbutan. Intensiv riechende Flüssigkeit, Kp. 170° . Ist wahrscheinlich identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Dekamethylenbistrimethylammoniumhydroxyd von v. BRAUN (S. 643). Cyclohexylbromid gibt mit der anderthalbfachen Menge Allylbromid etwas bessere Ausbeute (42%) an *Allylcyclohexan* als nach der Vorschrift von DE RESSÉGUIER. — *Phenylamylen*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Aus Phenyläthylbromid neben geringen Mengen Äthylbenzol. Kp.₁₀ 77— 78° ; Kp. 203— 204° ; D_4^{20} 0,8889; $n_D^{20} = 1,5065$. — D. und Kp. dieses KW-stoffes sind etwas verschieden von den Daten des aus Phenylamyltrimethylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, LIEBIGS Ann. 382. 48; C. 1911. II. 354) erhaltenen KW-stoffes. Bei der Dest. der quartären Base scheint entsprechend der früheren Annahme eine sekundäre, partielle Verschiebung der Doppelbindung in dem neu gebildeten KW-stoff stattzufinden. — *1-Methyl-4-phenylbutylbromid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$. Bei 20-stünd. Erhitzen des Phenylamylens mit rauchender HBr bezw. mit einer bei 0° gesättigten HBr auf 100° . Fl. Kp.₁₃ 137— 139° unter geringer HBr-Abspaltung. — *Nitril der 1-Methylphenyl-4-valeriansäure*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. Beim Kochen des Bromids mit KCN in wss.-alkoh. Lsg. Sehr schwach riechende Fl., Kp. 150— 154° . — *1-Methylphenyl-4-valeriansäure*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Beim Kochen des Nitrils mit alkoh. KOH. Fl., die in Äther-Kohlensäure glasig erstarrt; Kp.₃ 178° ; gibt ein lichtbeständiges Ag-Salz. — *Phenylhexylen*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH_2$. Aus Phenylpropylbromid. Sehr angenehm riechende Fl., Kp.₁₀ 94— 95° ; D_4^{20} 0,8839; $n_D^{20} = 1,5033$. — *1-Methylphenyl-5-amylbromid*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CH_2$. Kp.₁₀ 152 bis 156° . — *2-Methyl-6-phenylhexylalkohol*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem Methylphenylamylbromid, Mg und Trioxymethylen in Ä. Fl., Kp.₁₃ 160— 163° ; besitzt einen süßlichen, anhaftenden Geruch. — *Phenylamylbromid*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot Br$. Aus Phenylamylalkohol u. HBr. Kp.₁₃ 144° . — *Phenyl-octylen*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH : CH_2$. Aus Phenylamylbromid, Allylbromid und Mg. Angenehm riechende Fl., Kp.₃ 115 bis 117° ; D_4^{20} 0,8792; $n_D^{20} = 1,4995$.

Heptenylphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_6 \cdot CH : CH_2$. Aus δ -Phenoxybutyljodid, Allylbromid und Mg neben Diphenoxyoctan und etwas Phenylbutyläther. Angenehm riechende Fl., Kp.₈ 130— 133° . Addiert 2 Atome Br unter B. eines nicht unzers. sd. Dibromids. — *1,6,7-Tribromheptan*, $CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Bei ca. 100 stdg. Erhitzen des Heptenylphenylätherdibromids mit rauchender HBr unter Druck auf 100° . Würzig riechende Fl., Kp.₈ 150— 155° . — *Phenyl-octenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH_2$. Aus ϵ -Phenoxyamyljodid. Sehr angenehm riechende Fl., Kp.₁₁ 145 bis 150° ; addiert 2 Atome Br unter B. eines fl., nicht destillierbaren Dibromids. — *1,7,8-Tribromoctan*, $CH_2Br \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Aus dem eben erwähnten Dibromid mittels HBr wie oben angegeben. Würzig riechende, fast farblose Fl., Kp.₁₀ ca. 160° .

III. Magnesiumhalogenalkylate und Jodacetonitril. Die aus dem 1,3,4-Tribrombutan, dem 1,6,7-Tribromheptan u. 1,7,8-Tribromoctan u. Mg in Ä. erhaltenen ungesättigten Mg-Verbb. reagieren mit Jod sehr lebhaft; hierbei

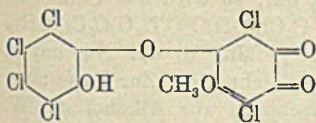
entstehen neben den ungesättigten Jodiden Jodadditionsprod. Die Ausbeuten an ungesättigten Jodiden, die nur mit großer Mühe aus dem Reaktionsgemisch herausfraktioniert werden können, sind bisweilen sehr gering. — Die Vf. haben daher versucht, das elementare Jod durch Jodverb. zu ersetzen und in dem nach dem Verf. von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2130; C. 1908. II. 699) bequem darstellbaren Jodacetonitril einen geeigneten Körper gefunden. Das Nitril reagiert lebhaft mit GRIGARDSchen Lsgg. Dem Reaktionsgemisch werden nach der Zerlegung mit W. u. S. durch Ausschütteln mit Ä. das unveränderte Nitril, das neue Jodid und der durch die synthetische Wrkg. des Mg gebildete KW-stoff entzogen. Das neugebildete Jodid kann, falls es oberhalb 200° sd., durch fraktionierte Dest. getrennt werden; anderenfalls wird das Nitril erst durch Kochen mit W. größtenteils zers. — Phenylmagnesiumbromid wird mit Jodacetonitril das *Jodbenzol* in 60% Ausbeute, Phenylpropylmagnesiumbromid das *Phenylpropyljodid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$, in 65% Ausbeute. 1,4,5-Tribromhexan liefert ein unter 12 mm bei 58–78° sd., stark jodhaltiges und zugleich nach ungesättigten KW-stoffen riechendes Gemisch. Das Jodhexen, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ wird nicht als solches isoliert, sondern in dem Gemisch durch Überführung in die δ, ϵ -Heptensäure, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$, (Kochen des Gemisches mit KCN und Verseifen des öligen Prod. mittels Alkalien) nachgewiesen. — 1,6,7-Tribromheptan gibt mit Mg u. Jodacetonitril ein bei 60–70° unter 8 mm sd. Gemisch von Jodacetonitril, Jodheptylen und ungesättigtem KW-stoff. Die Gegenwart des ungesättigten Jodids wird indirekt durch Behandeln mit Trimethylamin festgestellt. Läßt man diese Base auf das Gemisch einwirken, so erhält man das *Trimethylcyanomethylammoniumjodid*, $(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CN) \cdot J$, das aus dem noch vorhandenen Jodacetonitril entsteht, und das kürzlich beschriebene *Trimethyl-6,7-heptenylammoniumjodid*, $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$. — *Trimethylcyanomethylammoniumjodid*. Krystalle aus A., F. 196°; wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1246–63. 11/5. [3/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Göschke und J. Tambor, *Zur Kenntnis des Phloroglucins*. Die Vf. versuchten, nach der Methode von NENCKI das Acetophloroglucin (2,4,6-Trioxycetophenon) darzustellen, erhielten jedoch statt der gesuchten Verb. das *Triaceto-* und das *Diacetotriketohexamethylen*. — *Triacetotriketohexamethylen*, $C_{12}H_{10}O_6$ (HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2738; C. 1909. II. 807) wird neben dem Diacetotriketohexamethylen erhalten, wenn man 2,4 g wasserfreies $FeCl_3$ mit 10 ccm Essigester und 4 g Acetylchlorid überschiebt u. allmählich eine Lsg. von 1 g Phloroglucin in 20 ccm Essigester hinzufügt. — *Asymm. Methylphenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Aus dem Triacetotriketohexamethylen und asymm. Methylphenylhydrazin in A. Gelbe Prismen aus Pyridin, F. 165°; spurenweise l. in verd. NaOH, ll. in Na-Alkoholat; l. in H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *Diacetotriketohexamethylen*, $C_{10}H_{10}O_5$ (HELLER, S. 1310). Aus 1 g Phloroglucin + 10 ccm Essigester, 1,2 g $FeCl_3$, 5 ccm Essigester, 3 g Acetylchlorid neben dem Triacetoderivat. Schwach gelbliche Blättchen mit 1 Mol. W. aus 20%ig. Essigsäure, F. 170°; verliert das W. beim Trocknen über H_2SO_4 ; färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ blutrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1237–39. 11/5. [15/4.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

C. Loring Jackson und G. L. Kelley, *Derivate des Tetrachlororthobenzochinons*. Einige der von JACKSON u. MACLAURIN (Amer. Chem. Journ. 38. 127; C. 1907. II. 1160) dargestellten Verb. haben Vf. eingehender untersucht u. deren Konstitution aufgeklärt. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1865; C. 1909. II. 194.) Das gelbe Produkt, F. 215°, das JACKSON u. MACLAURIN (l. c.) aus gleichen Gewichtsmengen Benzylalkohol u. Tetrachlor-o-chinon bei 24stdg. Stehen u. Krystallisation

aus Bzl.-Lg.-Gemisch erhalten haben, wurde als $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol enthalten der *Heptachlor-o-chinonbrenzcatechinemiäther* (vgl. JACKSON, CARLTON Amer. Chem. Journ. 39. 499; C. 1908. I. 1835) identifiziert. Seine Formel ist demnach $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_2O_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$. JACKSON und MACLAURIN fanden, daß das aus Benzylalkohol u. Tetrachlor-o-chinon erhaltene Prod. bei Einw. von Essigsäureanhydrid in roten Hexachloräther $C_6Cl_4O_2C_6Cl_2O_2$, u. ein Prod. F. 195° übergeht. Letzteres ist *Heptachlor-o-chinobrenzcatechinmonoacetylhemiiäther*, $C_6Cl_4(OC_2H_3O)OC_6Cl_2O_2$. Es entsteht ausschließlich, wenn man den Hemiäther anstatt mit Essigsäureanhydrid 1 Stde. lang am Rückflußkühler mit Acetylchlorid kocht. Cremefarbige Nadeln (aus verd. A. oder verd. Essigsäure), ll. in den gebräuchlichen org. Lösungsmitteln, mäßig l. in konz. HNO_3 , zl. in konz. H_2SO_4 . Konz. HCl wirkt nicht ein. Leitet man SO_2 in ein Gemisch aus gleichen Teilen Hemiäther u. Alkohol u. 3 Tl. W., so entsteht *Heptachlordihydroxybrenzcatechinemiäther*, $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_2(OH)_2$, grauweiße, hexagonale Prismen (aus Bzl. + Lg.). Der F. $181-182^\circ$ schwankt sehr je nach der Art des Erhitzens. Ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, fast unl. in Lg. Wird durch Alkohol in *Hexachlordihydroxybrenzcatechinäther* übergeführt. Beim Auflösen in Essigsäureanhydrid und spontanem Verdunsten des Lösungsmittels entsteht *Heptachlordiacetoxymbrenzcatechinacetylhemiiäther*, $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2OC_6Cl_2(OC_2H_3O)_2$. Hexagonale Prismen (aus Bzl. + Methylalkohol), F. 144° , l. in Ä., Aceton, A., Bzl.; konz. HCl , konz. HNO_3 u. $NaOH$ wirken nicht ein.

Der früher (vgl. JACKSON, MACLAURIN, JACKSON, CARLTON l. c.) Hexachlor-o-chinomethylmonohemiacetalbrenzcatechinäther genannten Verb. (F. 198°) kommt die nebenstehende Konstitutionsformel zu. Sie ist demnach als *Hexachlormethoxy-o-chinobrenzcatechinemiäther* zu bezeichnen. Man erlält sie am besten durch Einw.



von Methylalkohol auf ein Gemisch äquimol. Mengen Tetrachlorbrenzcatechin u. Tetrachlor-o-chinon. Die Reduktion der Verb. ist nur schwierig durchführbar. *Hexachlormethoxy-o-dihydroxybrenzcatechinemiäther*, $C_6Cl_4(OH)O(CH_2O)C_6Cl_2(OH)_2$, entsteht, wenn man 10 g des fein verteilten

Chinons mit 200 ccm Methylalkohol bedeckt, 50 g W. hinzufügt, dann mit etwas Zinkstaub versetzt und unter Erwärmung auf dem Dampfbade SO_2 einleitet. Von Zeit zu Zeit wird noch etwas Zinkstaub hinzugefügt. Nach 30 Minuten ist die Reduktion beendet, dann wird heiß filtriert, das Filtrat durch W. gefällt, der Nd. noch naß in h. Methylalkohol gelöst, von neuem gefällt u. gewaschen. Lange, farblose Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 191° . Ll. in A., Ä., Eg., Bzl., fast unl. in Lg. Durch k. konz. HNO_3 wird es sofort rot gefärbt, H_2SO_4 wirkt nicht ein. Verd. Alkalien lösen, einige unter Rotfärbung. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Bei 15 Minuten langem Erhitzen auf $130-150^\circ$ geht der Hemiäther in Hexachlor-o-dihydroxybrenzcatechinäther (F. 294°) über. Bei 6-stdg. Kochen der eisessigsäuren, mit Natriumacetat gesättigten Lsg. mit überschüssigem Acetylchlorid wird der Hemiäther in das Triacetylderivat *Hexachlormethoxy-o-diacetoxymbrenzcatechinacetylhemiiäther*, $C_6Cl_4(OC_2H_3O)O(CH_2O)C_6Cl_2(OC_2H_3O)_2$, übergeführt. Kurze weiße Nadeln (aus Methylalkohol), F. $128-129^\circ$, l. in den gebräuchlichen org. Lösungsmitteln außer Lg. Konz. SS. oder $NaOH$ wirken in der Kälte nicht ein. Bei Verss. zur Darst. der Triacetylverb., bei denen statt 6 nur 2 Std. lang gekocht worden war, wurden neben der Triacetylverb. noch zwei andere Verb. erhalten. Die eine nicht eingehender untersuchte Verbindung enthält eine der Formel $C_6Cl_4(OH)O(HO)C_6Cl_2(OH)_2$ entsprechende Menge Cl. Sie bildet weiße Nadeln (aus Lg.), oder rautenförmige Platten (aus Lg. bei Ggw. von etwas Bzl.), F. 122° , sl. in Lg., allen Lösungsmitteln außer W. und Lg. Die dritte Verb. ist eine Monoacetylverb., und zwar *Hexachlormethoxy-o-monoacetoxymbrenzcatechinemiäther* $C_6Cl_4(OH)O$

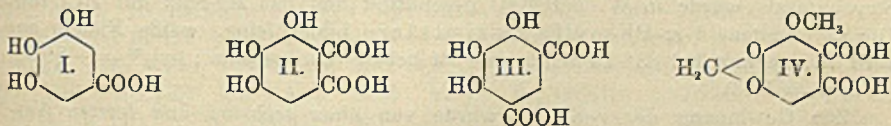
$(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{OH})$. Lange rhombische Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 186 bis 188°, wl. in A., Bzl., fast unl. in Lg. Weder konz. Mineralss., noch NH_3 wirken bei gewöhnlicher Temp. merkbar ein.

Hexachloräthoxy-o-chinobrenzcatechinemiäther $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_3\text{Cl}_6 = \text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, ist die von JACKSON u. MACLAURIN (l. c.) durch zweiwöchentliche Einw. von kaltem Äthylalkohol auf Tetrachlor-o-chinon oder durch zweimonatliche Einw. von kaltem A. auf Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther dargestellte citronengelbe Verb. F. 210°, den JACKSON u. MACLAURIN irrthümlich die doppelte Molekularformel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$ zuerteilen. Aus Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther kann man den Hemiäther durch wiederholtes 15 Minuten langes Kochen mit der 20fachen Menge Alkohol oder besser durch Kochen mit einem Gemisch aus 9 Thn. Alkohol u. 1 Thl. Benzol erhalten. *Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther* wird am besten dadurch dargestellt, daß man äquivalente Mengen Tetrachlor-o-chinon u. Tetrachlorbrenzcatechin gesondert in A. löst, die Lsgg. mischt u. vorsichtig mit W. versetzt, bis sich gerade ein bleibender Nd. zu bilden beginnt. Den nach 2 Stdn. entstandenen dicken Nd. reinigt man durch Kochen mit einer kleinen Menge Bzl., das das als hauptsächlichste Verunreinigung entstandene Äthylderivat aufnimmt, ohne größere Mengen des Äthers zu lösen. Die beim Kochen des Alkoholeinwirkungsproduktes mit Essigsäureanhydrid entstehende Verb. (F. 195°) ist *Hexachloräthoxy-o-chinobrenzcatechinacetylhemäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$. Die von den Vf. sowohl nach der Siedepunkts-, als auch nach der Gefrierpunktmethode ausgeführte Mol.-Gew.-Best. bestätigen auch bei dieser Verb., daß das Mol.-Gew. nur halb so groß ist, wie JACKSON u. MACLAURIN angegeben haben. Suspendiert man 2 g fein gepulverten Hexachloräthoxy-o-chinobrenzcatechinemiäther in einem Gemisch aus 3 Thn. Alkohol und 1 Thl. W. und leitet 3 Stdn. lang bei ca. 70° SO_2 ein, so wird das Chinon zu *Hexachloräthoxy-o-dihydroxybrenzcatechinemiäther* $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ reduziert. Die Verb. wird aus der Lsg. durch W. gefällt, u. der Nd. mit h. 60%igem A. extrahiert, der die nicht reduzierte Verb. nicht löst. Zur Entfernung der gleichzeitig entstandenen Chloranilsäure wird nochmals aus Alkohol mit W. gefällt. Weiße, schlecht ausgebildete Nadeln (aus Bzl.), F. 173°, l. in A., Bzl., Eg., unl. in W. Konz. HCl oder H_2SO_4 wirken nicht ein, HNO_3 färbt rot, wss. NH_3 löst etwas unter Graufärbung, NaOH gibt farblose Lsg. Sättigt man die eisessigsäure Lsg. mit Natriumacetat, erhitzt 2 Stdn. lang mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Dampfbade und gießt nach dem Abkühlen in viel W., so erhält man als weißen Nd. *Hexachloräthoxy-o-diacetoxymbrenzcatechinacetylhemäther*. $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Lange flache Krystalle (aus A. + Bzl.), F. 165°, ll. in Essigester, Eg., Bzl., wl. in A., swl. in Lg. Konz. Mineralss. und NaOH scheinen in der Kälte nicht einzuwirken.

Bei der Reduktion von Hexachloräthoxy-o-chinobrenzcatechinemiäther mit Zn und Eg. erhielten JACKSON u. MACLAURIN eine Verb. F. 247°. Die von den Vf. in der gleichen Weise dargestellte Verb. schm. bei wiederholter Krystallisation aus Essigsäure bei 249°, doch kann der F. durch Krystallisation aus Bzl. + Lg. auf 288° gesteigert werden. Die Verb. ist der von JACKSON u. MACLAURIN auf andere Weise dargestellte *Hexachlor-o-dihydroxybrenzcatechinäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ (F. 290°). Dieser Äther wird durch Essigsäureanhydrid in der Kälte in *Hexachlor-o-hydroxyacetoxybrenzcatechinäther*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{OH})$, übergeführt. Weiße Nadeln (aus Nitrobenzol oder Bzl.), F. 251°, l. in Nitrobenzol., wl. in A., Eg., Bzl. (1 Thl. in ca. 200 Thn.), noch weniger l. in anderen org. Lösungsmitteln. Wird durch konz. H_2SO_4 gerötet, konz. HCl, HNO_3 , NaOH wirken nicht ein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht der Dihydroxyäther in das Diacetoxyderivat, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$, über. Weiße Platten, F. 294°. (Amer. Chem. Journ. 47. 197—221. März 1912. [9/9. 1911] Chem. Lab. of HARVARD Univ.)

ALEXANDER.

Hugo Voswinkel und Fritz de Weerth, *Über Gallo-carbonsäure*. Bei der Darst. der Gallo-carbonsäure nach SENNHOFER, BRUNNER (Monatshefte f. Chemie 1880. 468) erhält man nur äußerst geringe Ausbeuten. Auch die Ausbeuten nach der Methode von FEIST (Arch. der Pharm. 245. 618; C. 1908. I. 527) waren nicht befriedigend. Ausbeuten von 95—98% ergaben sich nach folgender Methode. Man mischt *Gallussäure* mit K- oder Na-Dicarbonat, erhitzt im Rohr 3—4 Stdn. auf 150—160°, l. das K-(Na)-Salz in h. W. u. macht mit HCl die S. frei. Die *Gallo-carbonsäure* (III.) nach SENNHOFER, BRUNNER (II.), bildet Nadeln mit 3 Mol. H₂O aus h. W.; schm. nach einigem Sintern bei 140—150° sehr unscharf unter Zers. bei etwa 283°. — K₂·C₈H₄O₇, krystallisiert mit 2 Mol. H₂O. — Die Auffassung der S. als 3,4,5-*Phentriol-dimethylsäure-1,2* (II.) (SENNHOFER, BRUNNER) scheint berechtigt auf Grund ihrer Bildung aus Gallussäure, wenn man für diese Säure Formel (I.) annimmt. Verfasser wurden durch die Unmöglichkeit, ein inneres Anhydrid der Säure zu erhalten, zu der Ansicht geführt, daß nicht eine Trioxy-o- (II.), sondern eine Trioxy-iso-phthalsäure (III.) vorliegt. FEIST, der sicher eine dreifach hydroxylierte o-Phthalsäure in Händen hatte, fand Unterschiede zwischen dem Trimethyläther dieser u. der nach SENNHOFER, BRUNNER gewonnenen. Eine andere dieser S. nabestehende Substanz, die Kotarninsäure (Methylmethylentrioxo-o-phthalsäure IV.) liefert, im Gegensatz zur vorliegenden S., mit Leichtigkeit ein inneres Anhydrid.



Verss., die S. mittels Acetylchlorid oder Acetanhydrid zu anhydrisieren, führten lediglich zu Acetaten, bezw. zu Pyrogalloltriacetat. Einen ähnlichen Widerstand setzt die S. der Methylierung entgegen. — *Monoacetat der Gallo-carbonsäure*, C₉H₆O₇ (C₈H₄O₇), durch Kochen der S. mit Acetylchlorid u. Phosphoroxchlorid; Täfelchen mit 1/2 Mol. Eg. aus Eg.; schneeweißes, etwas hygroskopisches Krystallpulver aus Ä. durch Lg. Löst man die Substanz mit 1/2 Mol. Eg. in Sodalsg. und fällt mit HCl, so erhält man mkr. Prismen mit 1 Mol. H₂O, das bei 105° abgegeben wird. — *Diacetat*, C₈H₆O₇(C₂H₃O₂)₂ + 1/2 CH₃-CO₂H, man kocht Gallo-carbonsäure mit Acetanhydrid und K-Acetat und zers. das K-Salz mit HCl; durch 8-std. Kochen mit Acetanhydrid; Täfelchen aus Eg. mit 1/2 Mol. Eg., das bei 105° nicht entweicht. Löst man, zwecks Entfernung des Krystall-Eg., in Sodalsg. und fällt mit HCl, so erhält man Nadelchen des Monoacetats. Im Capillarrohre erleiden diese Acetate bei ca. 150° eine Veränderung, um sich dann erst weit über 300° vollständig zu zers. — *Pyrogalloltriacetat*, (CH₃-CO-O)₃C₆H₃, durch Erhitzen auf 150—160° von Gallo-carbonsäure, K-Acetat und Acetanhydrid; Krystalle aus Eg.; F. 164°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1242—46. 11/5. [10/4.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

H. Rupe und W. Kerkovius, *Die Mentylester der α-Phenylhydrozimtsäure*. (Vgl. RUPE, HAUSSLER, LIEBIGS Ann. 369. 324; C. 1909. II. 2152). Die Veresterung wird in folgender Weise durchgeführt. Man erwärmt α-Phenylhydrozimtsäure mit Thionylchlorid, destilliert den Überschub des letzteren ab und behandelt das gebildete Säurechlorid mit Menthol und Pyridin in Bzl. Hierbei entstehen zwei Ester C₂₅H₃₅O₃, die durch Umkrystallisieren aus A. getrennt werden können. Ester vom F. 100—101°; weiße, seidengänzende Nadeln; [α]_D²⁰ = -21,97° (Bzl., p = 9,75); löst sich bei Zimmertemp. in 166 Tln. A. von 95%. — Ester vom F. 58—62° (identisch mit dem LIEBIGS Ann. 369. 356; C. 1909. II. 2152 be-

schriebenen vom F. 67—68°, weiße Nadeln, aus den alkoh. Mutterlaugen des vorigen; $[\alpha]_D^{20} = -84,28^\circ$ ($p = 10,05$); löst sich bei Zimmertemp. in 32 Tln. A. von 95%. — Bei der Verseifung dieser Ester mit 15%ig. methylalkoholischer KOH wurden entweder völlig optisch-inaktive oder nur sehr schwach drehende SS. erhalten. Wählte man eine verdünntere Lauge, so nahmen die Drehungen etwas zu; aber es war auch nach längerem Kochen noch viel unveränderter Ester vorhanden. Mit SS. ließ sich eine Verseifung überhaupt nicht erzielen.

Um zeigen zu können, daß durch die Mentholveresterung tatsächlich eine sterische Spaltung erzielt worden ist, mußten die Vff. die S. durch Alkaloide in die optischen Antipoden spalten und aus diesen die Methylester bereiten. Mit Hilfe der neutralen Strychninsalze gelang die Spaltung. Man löst die reine Hydrosäure (F. 91—92°) in sd., ca. 50%ig. A. und trägt fein gepulvertes *Strychnin* unter Umschütteln ein. Die durch fraktionierte Krystallisation gewonnenen Strychninsalze besitzen keinen richtigen F.; sie zers. sich allmählich unter CO_2 -Entw. schon unter 100°. Aus diesem Grunde krystallisierte man bis zur konstanten optischen Drehung. Da die Unters. lehrte, daß das zuerst ausgeschiedene Strychninsalz der Linkssäure noch sehr viel Rechtssalz enthielt, auch wenn die optische Drehung anscheinend schon konstant war, so krystallisierte man das erste Salz so lange um, bis die S. aus der Mutterlauge eine starke, konstante Drehung aufwies. Das krystallinische Strychninsalz wurde in W. mit MgO geschüttelt und das Mg-Salz mit HCl zers. Die so erhaltene l- α -Phenylhydrozimtsäure bildet feine, weiße Nadeln aus verd. A.; beginnt bei 83° zu schm. und ist bei 89° klar geschm.; $[\alpha]_D^{20} = -85,08^\circ$ (Bzl., $p = 9,93$).

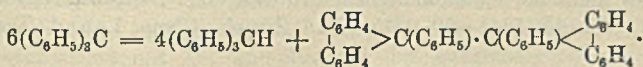
Zur Gewinnung der r-Säure wurde von einer sechsten und letzten Ausscheidung des Strychninsalzes ausgegangen. Die S. bildet Krystalle aus verd. A. beim Eindunsten; sie zeigt den gleichen unscharfen F. wie die l-Säure (83—89°); $[\alpha]_D^{20} = +94,04^\circ$ (Bzl., $p = 10,01$). — Beide aktive S.S. wurden nunmehr (über die Säurechloride) in die Mentylester verwandelt. Die l-Säure zeigte genau den F. 58—62°, wie er früher bestimmt worden war, auch der Misch-F. war der gleiche. Die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -89,06^\circ$ ist noch etwas höher, als früher gefunden; die Zahl dürfte die maximale Drehung des l-Esters sein. — Aus der rechtsdrehenden S. wurde der Mentylester vom richtigen F. 100—101° erhalten; die optische Drehung stimmte mit der früher erhaltenen vollkommen überein ($[\alpha]_D^{20} = -21,97$). — Demnach entsprechen die beiden durch Veresterung der α -Phenylhydrozimtsäure gebildeten Mentylester tatsächlich den optisch-aktiven Antipoden dieser S., so daß hier ein neuer Fall einer vollständigen sterischen Spaltung einer inaktiven S. mittels Mentholveresterung vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1398—1403. 11/5. [22/4.] Basel. Univ.-Lab.)
JOST.

L. Tschugajew und W. Fomin, *Über isomere Thujylalkohole und Thujene*. Aus dem Verhalten des Thujylxanthogenats, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$, welches sich z. T. als außerordentlich zers., z. T. als verhältnismäßig stabil erwies (TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1481; C. 1904. I. 1349) ließ sich schließen, daß im gewöhnlichen, durch Reduktion des käuflichen Thujons erhältlichen Thujylalkohol keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von wenigstens zwei Stereoisomeren vorliege. Von dem leicht zers. leiten sich linksdrehende (α), vom stabileren rechtsdrehende (β) Thujene ab. — Durch fraktionierte Zers. des Rohthujylxanthogenats erhielten Vff. eine Reihe Thujenpräparate, deren physikalische Eigenschaften eine mit der steigenden Zersetzungstemp. parallel verlaufende stufenweise Abänderung zeigten (Tabelle im Orig.). Es ergibt sich, daß man durch fraktionierte Zers. das Drehungsvermögen der extremen Partien in hohem Maße steigern kann. Mit Hilfe der optischen Untersuchungsmethode kam man zu dem Schluß, daß die Thujengemische

jedenfalls aus mehr als zwei optisch verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sind.

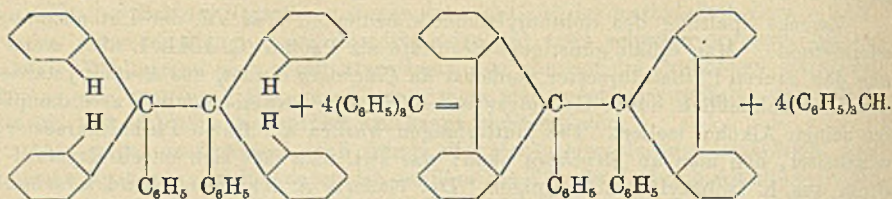
Zwecks Spaltung des Rohthujylalkohols bedienten sich Vff. der Phthalsäure-estermethode. Man erhält günstigere Resultate als Paolini (C. 1911. I. 690), wenn man den sauren Phthalsäureester zunächst an *Cinchonin* bindet, aus A. umkrystallisiert und schließlich durch Hydrolyse mit KOH und Abtreiben mit Wasserdampf den reinen Alkohol isoliert. Die Mutterlaugen wurden auf freien Phthalsäureester verarbeitet, den man an *Strychnin* band; das swl. Salz läßt sich durch Krystallisieren aus h. Isobutylalkohol reinigen. Der isolierte A. ist linksdrehend u. schm. bei 28°. — Die beiden Isomeren Thujylalkohole wurden durch aufeinander folgende Einw. von K-Tertiäramylat, von CS₂ und Methyljodid in die entsprechenden Xanthogenate, C₁₀H₁₇·O·CS·S·CH₃, übergeführt und diese fraktionierter Zers. unterworfen. Das Xanthogenat des rechtsdrehenden Alkohols zers. sich bereits bei 138° sehr leicht. Die Rk. wurde bei dieser Temp. (Kp. des Xylols) in 3 Stadien durchgeführt, indem man jedesmal ca. 1/3 zers. Die flüchtigen Prodd. wurden mit Wasserdampf abgeblasen mit KOH gewaschen und schließlich über Na destilliert, das zurückbleibende Xanthogenat getrocknet und von neuem 138° ausgesetzt. Auf diese Weise erhielt man 3 Thujenfraktionen mit fast genau übereinstimmenden Eigenschaften; Kp₇₆₀·151°; D.²⁰ 0,8301; n_D²⁰ = 1,45150; Mol-Ref. 44,16. Höchstwahrscheinlich liegt reines α-Thujen vor. — Ein beständigeres Xanthogenat liefert der linksdrehende Thujylalkohol; er wurde bei 183° (Kp. des Anilins) zers. Der gewonnene KW-stoff ist wahrscheinlich β-Thujen. (Über die Einheitlichkeit läßt sich noch nichts bestimmtes sagen.) Kp₇₆₀·147°; [α]_D = + 110,78; D.²⁰ 0,8208; n_D²⁰ = 1,44708; Mol.-Ref. 43,33. — Daß im Rohthujylalkohol wenigstens noch eine dritte isomere Modifikation vorhanden sein muß, erkennt man daran, daß in den Mutterlaugen vom wl. l-thujylphthalsäuren Strychnin noch erhebliche Mengen ll. Strychninsalze zurückbleiben. Von den beiden bis jetzt im Rohthujylalkohol nachgewiesenen stereoisomeren Thujylalkoholen ist demnach der eine fl. und rechtsdrehend, der andere fest und linksdrehend. Mit Hilfe der Xanthogenrk. läßt sich aus ersterem ein linksdrehendes Terpen (α-Thujen), aus linksdrehendem ein rechtsdrehendes (β-Thujen?) darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1293—98. 11/5. [13/4.] Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús, *Selbstreduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung*. Triphenylmethyl ist sehr stark lichtempfindlich; eine dem diffusen Tageslicht ausgesetzte Benzollsg. (im zugeschm. Gefäß) begann nach 20 Tagen farblose, blättrige Krystalle abzuscheiden; nach 45 Tagen war die Lsg. vollkommen farblos geworden. Die vollkommene Entfärbung läßt sich nur an optisch reinen Triphenylmethylsgg. beobachten; andernfalls beobachtet man gelbgefärbte, aber lichtbeständige Verunreinigungen. Hierdurch erklärt sich der Widerspruch mit den Angaben GOMBERGS. — Bei der Einw. des Lichts liefert das Triphenylmethyl in glatter Reaktion quantitativ Triphenylmethan und Dibiphenyläthan:



Das sonst noch reaktionsfähigere Tribiphenylmethyl zeigt zum Unterschied vom Triphenylmethyl nach 45 Tagen im diffusen Licht keine Verringerung der Farbintensität. Bei der Lichtwrkg. dürfte eine gegenseitige Einw. der beiden Formen des Triphenylmethyls stattfinden; das leicht dissoziierbare Hexaphenyläthan

wird durch das Triphenylmethyl zum schwer dissoziierbaren, energieärmeren Dibiphenylendiphenyläthan reduziert:



Nach WERNER bleibt durch die übermäßige Beanspruchung der Affinität des Methan-C-Atoms durch die drei Aryle für die vierte Valenz nur ein ungenügender Affinitätsbetrag. Der Phenylrest entzieht ganz allgemein dem in direkter Bindung befindlichen C-Atom immer einen sehr hohen Affinitätsbetrag, und zwar wohl deswegen, weil nicht allein ein Affinitätsausgleich zwischen dem einen direkt verbundenen C-Atom des Benzolkerns und dem Methan-C stattfindet, sondern weil sich zugleich die zentrischen Valenzen des Benzolkerns am Methan-C teilweise absättigen. Durch Anhäufung der Phenylgruppen tritt teilweiser Zerfall des Hexaphenyläthans ein. — Wenn die durch Licht abspaltbaren H-Atome entfernt sind, findet eine gegenseitige teilweise Absättigung derjenigen Benzolringe statt, die dem neu entstandenen Fluorenkomplex angehören. Infolgedessen wird den Äthan-C-Atomen im Dibiphenylendiphenyläthan viel weniger Affinität entzogen, als im Hexaphenyläthan. Beim Triphenylmethyl verteilt sich die vierte Valenz in Lsgg. ungleichmäßig in der Weise, daß im farblosen Anteil (90%) die Äthanbindung stärker bevorzugt wird und nur im farbigen dissoziierten Teil die Benzolkerne auf Kosten der Äthanbindung vollkommen befriedigt werden. Vff. veranschaulichen diese Verhältnisse im Original in einer schematischen Darst.

Triphenylmethylchlorid wurde in ausgekochtem und im CO_2 -Strom erkalteten, trocknen Bzl. gelöst und mit molekularem Ag 14 Tage stehen gelassen. Das so gewonnene, gereinigte *Triphenylmethyl* wurde 45 Tage diffusum Tageslicht ausgesetzt. Hierbei lieferten 9,49 g Triphenylmethyl insgesamt 3,15 g *Dibiphenylendiphenyläthan* u. 6,34 g *Triphenylmethan*; aus 6 Mol. entstehen also 1,0 u. 3,96 Mol. — Die aus der belichteten Lsg. ausgeschiedenen farblosen Krystalle schmolzen bei 225° unter Rotfärbung; die braunrote Lsg. entfärbt sich an der Luft. Nach viermaligem Umlösen erhielt man farbloses *Biphenylenphenylmethylperoxyd*, $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_2$; F. 204° (korr. 209°) unter Braungelbfärbung. Aus Bzl. krystallisiert es mit 2 Mol. Bzl., die im Vakuum nach 8 Tagen abgespalten sind. Die Substanz löst sich in H_2SO_4 sehr rasch mit anfangs braungelber, später braunschwarzer Farbe. Reines *Triphenylmethylperoxyd* (F. 185°) dagegen löst sich in H_2SO_4 langsam; die Lsg. ist erst hellgelb, nach längerem Stehen dunkelorange. Das nach GOMBERGS Verf. bereitete Triphenylmethyl enthält stets größere Mengen Dibiphenylendiphenyläthan. — Im Dunkeln aufbewahrt, zeigen Triphenylmethylsgg. nach drei Monaten noch keine Veränderung. — Eine Xylollsg. von Triphenylmethyl liefert nach 48-stünd. Erhitzen bei Lichtabschluß unter tiefgreifender Zers. Triphenylmethan. Dagegen entsteht dieses nicht bei viermonatlichem Erhitzen einer Benzollsg. auf 100°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1344—50. 11/5. [9/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

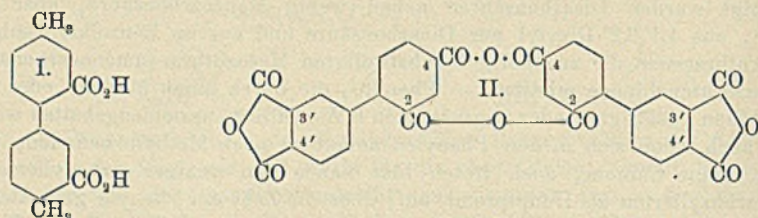
C. Liebermann, *Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe*. Während die Ggw. von Methylgruppen im p,p'-Ditolyl auf den Verlauf der Rk. mit Oxalylchlorid insofern einen starken Einfluß ausübt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1453; C. 1911. II. 210), als man aus Diphenyl lediglich Di-

phenylmonocarbonsäure, aus dem p,p'-Ditolyl hauptsächlich dessen Dicarbonsäure und Dimethylphenanthrenchinon erhält, üben andere Substituenten im Diphenyl in p-Stellung eine ähnliche Wrkg. nicht aus; p,p'-Dinitrodiphenyl blieb mit Oxalylchlorid und AlCl_3 unverändert, p,p'-Dibromdiphenyl gab nur ganz geringe Mengen einer S. und p,p'-Dianisol gab nur wenig Monocarbonsäure. Aus m,m'-Ditolyl und o,o'-Ditolyl wurden Dicarbonsäuren neben wenig Monocarbonsäure, aber keine Chinone, aus 4,4',2,2'-Dixylol nur Dicarbonsäure und aus im Benzolkern substituierten Anthracenen die zugehörigen substituierten Mesoanthracenmonocarbonsäuren und Aceanthrenchinone erhalten. — Phenyle, die durch einen Methan- oder einen aliphatischen gesättigten oder ungesättigten KW-stoffrest zusammengehalten werden, liefern, auch wenn sich in den Phenylen außerdem noch Methylgruppen befinden, lediglich SS., keine Chinone, doch treten hier neben den weniger carboxylierten die höher carboxylierten als Hauptprodd. auf; über die Zahl der Phenyle geht aber die Höchstzahl der aufgenommenen Carboxyle nicht hinaus. Stilben liefert Carbonsäuren, welche einem polymerisierten Stilben angehören. — Eine Vermehrung der Zahl der Methylgruppen im Bzl. scheint keinen Einfluß auf die Zahl der eintretenden Carboxyle auszuüben.

Ein Vergleich des früher (l. c.) dargestellten Dimethylphenanthrenchinons mit der nichtmethylierten Grundsubstanz ergab eine sehr große Ähnlichkeit beider Verbb. Bei der Oxydation werden vor der Chinongruppe die Methylgruppen zu Carboxylen oxydiert und darauf eine der letzteren abgespalten; eine p,p'-Dimethyl-o,o'-dicarbonsäure konnte aber über das Oxim erhalten werden, sie erwies sich aber, namentlich durch die Oxydationsprodd. beider SS., der zugehörigen Tetracarbonsäuren, als nicht identisch, sondern als isomer mit der direkt aus p,p'-Dimethyldiphenyl dargestellten p,p'-Dimethyldiphensäure, deren früher angenommene Konstitution danach nicht zutrifft. Auch das o,o'-Dimethyldiphenyl lieferte bei der Carboxylierung und folgender Oxydation eine mit der über das Chinonoxim erhaltenen isomere Tetracarbonsäure. Eine sichere Bezeichnung der Stellungen in den isomeren Tetracarbonsäuren ist bisher nicht gelungen — Es ergibt sich, daß das Oxalylchlorid ein ausgezeichnetes Reagens zur Einführung von Carboxylen in arom. KW-stoffe darstellt. Da das Phosgen nach den vorliegenden Angaben wesentlich Ketone liefert, dürfte das Oxalylchlorid nicht als nascierendes Phosgen, sondern mit dem Komplex $\cdot\text{CO}\cdot\text{COCl}$ auf die KW-stoffe einwirken, und erst im Weiterverlauf der Rk. zum Säurechloridrest $\cdot\text{COCl}$ abgebaut werden.

Experimentelles. (Gemeinsam mit M. Kardos bearbeitet.) Die Rk. mit Oxalylchlorid wurde nachstehend immer unter Mitwirkung von AlCl_3 ausgeführt. — *Derivate des 2,7-Dimethylphenanthrenchinons.* 2,7-Dimethylphenanthren-9,10-hydrochinon, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ (Nummernbezeichnung nach M. M. RICHTER, III. Aufl., Bd. I. 22), B. aus dem Chinon mit Zn-Staub und Eg. + etwas HCl ; die Lsg. ist sehr leuchtend und gibt an Stellen des Luftzutritts oft eine leicht vergängliche Blaufärbung; weiße Nadeln, aus dem Chinon mit starker, wss. Schwefelsäure bei 100° im Rohr; F. ca. $175\text{--}180^\circ$ unter vorheriger Tiedunkelfärbung. — 2,7-Dimethylphenanthrenchinonmonoxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$, B. aus dem Chinon mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in A. oder Eg. bei Siedetemp.; gelbe Nadeln, F. $180\text{--}181^\circ$; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach violetter Farbe. Gibt in Essigsäureanhydrid, Sättigen mit HCl -Gas, Erhitzen im Rohr auf 130° , Zers. des Essigsäureanhydrids mit W. und Kochen des ausgeschiedenen Dimethyldiphensäureimids mit 20% ig. NaOH die 4,4'-Dimethyldiphenyl-2,2'-dicarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, Blättchen, u. Mk., aus sehr verd. A., F. $258\text{--}260^\circ$; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas l. in sd. W. Gibt, mit Resorcin (ohne Chlorzink) zusammengeschmolzen, keine Fluoresceinrk. Methylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$, F. 91 bis 92° . — Gibt mit der 3-fachen Menge KMnO_4 in $1\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. bei 5-stdg. Erwärmen

im sd. Wasserbade und 1-stdg. Kochen auf dem VOLHARDSchen Gasofen und Zerstörung des überschüssigen KMnO_4 mit A. die *Diphenyl-4,4',2,2'-tetracarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_4$; schm. noch nicht bei 325° ; zl. in k. W.; gibt bei 125° kein Anhydrid und in der Resorcinschmelze keine nennenswerte Fluorescenz. *Tetramethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus Methylalkohol, F. $181-182^\circ$.



Eine nähere Unters. der aus der unmittelbaren Carboxylierung des *p,p'*-Ditolyls (vgl. I. c.) entstehenden Dicarbonsäure ergab folgendes: Ihr beigemengt ist die, durch Ausziehen mit Eg. leicht zu entfernende *4,4'*-Dimethyldiphenylmonocarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_7(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})$; aus A., F. 197° . — Der Dicarbonsäure kommt vielleicht die Konstitution einer *4,4'*-Dimethyldiphenyl-2,3' (?) -dicarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (I), zu; sie verliert bei 130° kein W., sondern gibt (im Gegensatz zu der früheren, I. c., Annahme) ein Sublimat mit den Eigenschaften der S.; fast unl. in W., Ä., wl. in Bzl. Gibt mit Chloracetyl im Rohr bei 100° (s. u.) u. Umkrystallisieren aus A. nicht das Anhydrid, sondern den *Äthylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$, F. $66-67^\circ$. — Der aus der S. mit HCl-haltigem Methylalkohol dargestellte *Methylester* $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ schm. bei $113-115^\circ$. — *4,4'*-Dimethyldiphenyldicarbonsäurechlorid, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{CO}\cdot\text{Cl})_2$, B. aus der S. mit Chloracetyl im Rohr bei 100° ; F. $170-171^\circ$. — *4,4'*-Dimethyldiphenyldicarbonsäureanhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$, B. aus der S. mit der 10-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid bei $160-170^\circ$; Nadeln, aus Xylol, F. 286° ; wl. in Ä., Bzl., Eg., ll. in sd. Essigsäureanhydrid; unl. in k. Soda; geht leicht in die S. über. — *Diphenyl-4,4'-2,3' (?) -tetracarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$, B. aus der Dicarbonsäure mit KMnO_4 (s. o.); F. 290° (trocken), sublimiert dann; langsam l. in sd. W., ist von den hier beschriebenen Tetracarbonsäuren in W. am schwersten l.; all. in A., Eg., swl. in sd. Bzl.; enthält, aus W. umkrystallisiert, 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Bei tagelangem Erhitzen auf $120-125^\circ$ oder 40-stdg. Trocknen im Vakuum bei 130° bildet sich anscheinend ein *Monoanhydrid*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_7$; dieses Monoanhydrid entsteht auch aus der S. mit Chloracetyl im Rohr bei 130° ; es zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei $120-121^\circ$ eine langsame, nach 20 Stdn. konstant werdende Gewichtsabnahme; es wird danach anscheinend beim Erhitzen mit Chloracetyl zwar Anhydrid gebildet, das aber beim Umkrystallisieren aus Eg. zum Teil wieder in die S. übergeht; es schm. bei 290° . Beim Wiederholen der Behandlung der S. mit Chloracetyl (4 Stdn. bei $140-150^\circ$) u. Umkrystallisieren aus Toluol entsteht ein Prod. von der Zus. eines *Bianhydrids*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$; F. $290-292^\circ$; wird bei $120-125^\circ$ bald gewichtskonstant; in k. Soda erst nach längerer Zeit l.; vielleicht stellt es ein gemischt äußeres u. inneres Anhydrid, etwa der Formel II., dar. — Die Tetracarbonsäure gibt beim Zusammenschmelzen mit Resorcin (ohne Chlorzink) ein orangefarbenes Fluorescein, das viele SCHEURERsche Beizen lebhaft, die gewöhnlichen nur schwach färbt. — *Diphenyl-4,4',2,3' (?) -tetracarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$, F. $99-100^\circ$.

3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-dicarbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_{12}\text{H}_6(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, B. aus *m,m'*-Ditolyll mit Oxalylchlorid u. AlCl_3 ; ll. in A., Eg., swl. in W., fast unl. in Ä., F. über 300° ; ist vielleicht mit der von LÖWENHERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1037; C. **92**. I. 747) hergestellten S. identisch. — *Methylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$, Nadeln,

aus Methylalkohol, F. 137°. — *Äthylester*, aus Lg., F. 77—78°. — *Diphenyl-3,3',4,4'-tetracarbonsäure* (3,4,3',4'-Diphthalsäure), $C_{12}H_8(CO_2H)_4$, B. aus der Dicarbonsäure mit $KMnO_4$; F. über 300° unter Gasentw.; in W. etwas leichter l. als die vorhergehende Tetracarbonsäure; enthält lufttrocken $1-1\frac{1}{2}$ Mol. W. — *Methylester*, $C_{20}H_{18}O_8$, wasserklare Prismen, F. 99—100°. — Diese Tetracarbonsäure ist mit der von LÖWENHERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2486; C. 93. II. 1092) dargestellten identisch. Sie sublimiert in schneeigen Flocken, wohl als Anhydrid. Sie gibt beim Schmelzen mit Resorcin ohne Chlorzink ein Fluorescein, das auch gewöhnliche Beizen noch stark färbt. — Die Tetracarbonsäure gibt, bei 115° bis zur Konstanz getrocknet, das *Diphenyl-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid* (*Diphthalsäuredianhydrid*), $C_{10}H_6O_6$; wl. in Soda; spaltet beim höheren Erhitzen auf 125—130° auch etwas CO_2 ab. — *2,4,2',4'-Tetramethyldiphenyldicarbonsäure*, $C_{18}H_{18}O_4 = C_{12}H_4(CH_3)_4(CO_2H)_2$, B. aus 2,4,2',4'-Tetramethyldiphenyl mit Oxalylechlorid + $AlCl_3$; unl. in W., l. in A., daraus unkrystallisiert, F. 320—322°. — *Diphenyl-2,2',4,4',6,6'(?)-hexacarbonsäure*, $C_{18}H_{10}N_{12} = C_{12}H_4(CO_2H)_6$, B. aus vorstehender S. mit $KMnO_4$; sl. in W.; fast unl. in Ä., Chlf., sd. Toluol; F. über 300°; verliert bei 8-stdg. Trocknen bei 115—120° nicht an Gewicht; die Schmelze in Resorcin löst sich in NH_3 -W. mit starker, grüner Fluorescenz. — *Methylester*, $C_{24}H_{22}O_{12}$, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 202—204°; unl. in Soda.

9,10-Phenanthrenchinon-2-monocarbonsäure, $C_{15}H_8O_4 = C_{14}H_7(CO_2H)O_2$, B. aus Dimethylphenanthrenchinon mit wss.-schwefelsaurer Chromsäuremischung bei Siedetemp. oder in Eg. mit essigsaurer Chromsäurelsg. im Überschuß bei Siedetemp.; rote Nadeln, aus Eg., ist bei 310° noch nicht geschm.; sl. in Sodalsg. mit oranger Farbe; unl. in Ä., CS_2 , Bzl., swl. in sd. A., Aceton, in Eg. viel schwerer als das Ausgangschinon; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in roten Nadelchen; schnelles Erhitzen führte zu fast vollständiger Verkohlung. — *4,4'-Dianisolmonocarbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_4 = C_{12}H_7(OCH_3)_2 \cdot CO_2H$, B. aus Dianisol mit Oxalylechlorid und $AlCl_3$; Nadeln, aus Bzl. oder A., F. 180°.

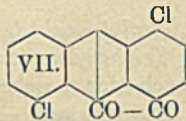
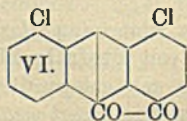
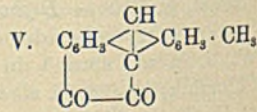
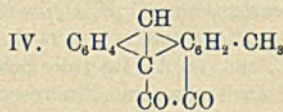
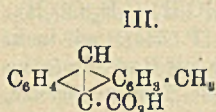
Reaktion von Oxalylechlorid mit Toluol, Xylol, Tolylyphenylmethan und o,o'-Ditolyl (von W. Rahts). Aus Toluol in CS_2 entsteht mit Oxalylechlorid und $AlCl_3$ *p-Tolylsäure*, $C_8H_7O_2$, F. 177°, aus o-Xylol *p-Xylylsäure*, $C_9H_{10}O_2$, weiße Nadeln, F. 163°, aus p-Xylol *Isoxylylsäure*, $C_9H_{10}O_2$, aus m-Xylol *m-Xylol-4-carbonsäure*, Nadeln, F. 126°. — *p-Tolylyphenylmethandicarbonsäure*, $C_{10}H_4O_4 = CO_2H \cdot (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, B. aus p-Tolylyphenylmethan in analoger Weise; weiße Blättchen, aus verd. A., F. 337°; zll. in Bzl., Ä., A., Eg., fast unl. in W.; bildet mit Alkalien und Erdalkalien l., mit Schwermetallen unl. Salze. — $C_{16}H_{12}O_4Ag_2$. — *Dimethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, B. aus dem Ag-Salz mit CH_3J im Rohr bei 100°, F. 94°. — *p,p'-Ditolylmethandicarbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)(CO_2H)]_2$, B. aus p,p'-Ditolylmethan; aus Eg., F. über 300°; l. in A., Ä., Eg., bildet mit Alkalien u. Erdalkaliansalzen l. Salze. — *o,o'-Ditolyldicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4 = CO_2H \cdot (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, B. aus o,o'-Ditolylyl; farblose Blättchen, aus verd. A., F. 287°; ll. in Ä., A., Eg., unl. in Lg., swl. in W.; Alkali- und Erdalkalisalze sind l., Ag-Salz, $C_{16}H_{12}O_4Ag_2$, und Pb-Salz unl. in W. — *Dimethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, farblose Nadeln, aus Methylalkohol, F. 124°. — *Diphenyltetracarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_8 = (CO_2H)_2C_6H_3 \cdot C_6H_5(CO_2H)_2$, B. durch Oxydation der o,o'-Ditolyldicarbonsäure; aus h. W., F. 334°; wl. in k. W., ll. in sd., stark l. in A., Eg., swl. in Ä., Lg.; die Schmelze mit Resorcin (ohne Chlorzink) besitzt in alkal. Lsg. nur schwache Fluorescenz. — *Tetramethylester*, $C_{20}H_{18}O_8$, F. 141°.

Reaktion von Oxalylechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Diphenylmethan, Dibenzyl, Triphenylmethan und Stilben (von Profulla Mitter). In allen Fällen wurden nach der beschriebenen Methode mit gelegentlichen kleinen Abweichungen zwei SS. erhalten. — *Diphenylmethan-4-monocarbonsäure*, $C_{14}H_{12}O_2 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, B. aus Diphenylmethan; l. in Bzl., ll. in A., Ä., Eg., F. 155 bis 156°. — *Diphenylmethan-p,p'-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4 = CH_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$, l. in w. A., Eg., fast unl. in Ä., Bzl.; sublimiert in Nadeln, F. 334—336°. — *Dinitrodiphenylmethan-p,p'-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NO_2) \cdot COOH]_2$, l. in A., Eg., unl. in Bzl., Ä.; Nadeln, aus A., F. 271° (Zers.). — *Diphenylmethan-p,p'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{17}H_{16}O_4$, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 81—82°. — *Dibenzyl-p-monocarbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, B. aus Dibenzyl; Nadeln, aus verd. A., F. 173—174°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. — $C_{15}H_{13}O_2Na$: Blättchen, aus W. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$, Nadeln, aus W. — Die S. gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Terephthalsäure. — *Dibenzyl-p,p'-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, fast unl. in Eg., unl. in Bzl., A., Ä.; F. über 320°. — *Dimethylester*, $C_{18}H_{18}O_4$, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 119°; ll. in w. A., Methylalkohol, Bzl., Eg. — *Triphenylmethandicarbonsäure*, $C_{23}H_{18}O_4 = CH(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$, B. aus Triphenylmethan; aus Toluol, F. unscharf unter Zers. gegen 174°; sl. in A., Ä., Eg. Ba- und Ca-Salze sind in W. ll. Ist wahrscheinlich die 4,4'-Dicarbonsäure. — *Triphenylmethantricarbonsäure*, $C_{22}H_{18}O_6 = CH(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$, Schuppehen, aus Ä., F. 215° unter Zers.; sl. in A., Ä., Eg., unl. in Toluol; Ba- und Ca-Salze sind ll. in W. Ist wahrscheinlich die 4,4',4''-Tricarbonsäure. — Aus Triphenylmethan entsteht in geringer Menge anscheinend auch noch eine Monocarbonsäure.

Die von Stilben erhaltenen Mono- und Dicarbonsäuren erwiesen sich nicht mehr als ungesättigt und addierten weder selbst noch als Methylester Br oder H; offenbar gehören sie einer polymeren Form des Stilbens an. — *Stilbenmonocarbonsäure* (?), $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (?), ll. in Eg., l. in w. A., swl. in Bzl., unl. in Ä., Chlf, CS_2 ; F. 235—237°. — *Methylester*, $C_{16}H_{14}O_2$, B. aus der S. mit Silberoxyd u. CH_3J bei Siedetemp.; sl. in Bzl., Ä., unl. in A., Methylalkohol; schwach gelb gefärbtes Pulver, aus Bzl. + Lg., F. 145°; unl. in Soda, wird durch Kochen mit Alkali verseift. — *Stilbendicarbonsäure* (?), $C_{16}H_{10}O_4 = CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$, ll. in A., Eg., F. 225° unter Zers. Reagiert in Soda sofort mit $KMnO_4$ -Lsg., dagegen nicht mit Br etc. — Die Vermutung, daß vorstehende SS. Carbonsäuren eines bereits polymerisierten Stilbens sind, wird dadurch bestätigt, daß Stilben in CS_2 mit $AlCl_3$ ohne Zusatz von Oxalylechlorid in ein Harz verwandelt wird, das anscheinend ein *Polystilben*, $(C_{14}H_{12})_x$, zu sein scheint; lichtgelbe Flocken, aus Bzl. + Lg., F. unscharf 220° (Zers.); wl. in A.; aus der Mol.-Gew.-Best. kann man vielleicht auf ein Polymeres, $(C_{14}H_{12})_x$, vielleicht aber auch nur auf kolloidalen Zustand schließen.

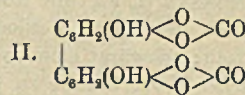
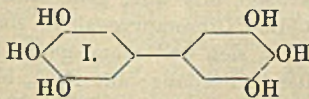
Einwirkung des Oxalylechlorids auf substituierte Anthracene (von D. Butescu). Die im folgenden verwandten Ausgangsmaterialien wurden, so weit sie noch nicht beschrieben sind, von H. SCHILLING durch Reduktion der zugehörigen Chinone gewonnen. — Es wurde stets mit 1 Gewichtsteil des substituierten Anthracens, 3 Gewichtsteilen Oxalylechlorid, 0,75 Tln. $AlCl_3$ und 20 g-Teilen CS_2 unter Eiskühlung gearbeitet. — β -Methylanthracen- γ -carbonsäure, $C_{16}H_{12}O_2$ (III.), fast farblos, F. 197° unter Entw. von CO_2 ; zll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; gibt mit



CrO₃ in Eg. β -Methylantrachinon. — β -Methylaceanthrenchinon, C₁₇H₁₀O₂ (IV. oder V.), rote Nadeln, aus Bzl., F. 251°; zwl. in Bzl., zl. in A. — β -Chloranthracen- γ -carbonsäure, C₁₄H₉O₂Cl (entsprechend Formel III.), hellgelbe Nadeln, aus Bzl., F. 228°; ll. in A., Ä., CS₂, wl. in Toluol; gibt mit Chromsäure β -Chloranthrachinon. — β -Chloraceanthrenchinon, C₁₄H₇O₂Cl (entsprechend Formel IV. oder V.), rote Nadeln, aus Bzl., F. 294—295°; wl. in Lg., Eg., ll. in A. — α -Chloranthracen- γ -carbonsäure, C₁₅H₉O₂Cl, hellgelbe Nadelchen, aus Bzl., F. 258° unter Zers. u. CO₂-Entw. — α -Chloraceanthrenchinon, C₁₆H₇O₂Cl (entsprechend IV. oder V.), rote Nadeln, aus Bzl., F. 251° (Zers.); in Bzl. viel leichter l. als das β -Chloraceanthrenchinon. — 1,8-Dichloranthracen- γ -carbonsäure, C₁₆H₉O₂Cl₂, gelbe Nadeln, aus Bzl., Blättchen, aus Eg. oder Aceton; schm. noch nicht bei 270°; gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 1,8-Dichloranthrachinon. Die Carboxylgruppe kann in 9 oder 10 stehen. — 1,8-Dichloraceanthrenchinon, C₁₆H₉O₂Cl₂ (VI.), hellbraune Blättchen, aus Eg., zers. sich bei 268—270°; wird bei 110—120° sehr dunkel, wl. in A. — 1,5-Dichloranthracen- γ -carbonsäure, C₁₆H₉O₂Cl₂, hellgelbe Nadeln, aus Bzl., F. 205° unter Zers.; sll. in A., Aceton, CS₂, etwas weniger in Bzl., Eg., Toluol. — 1,5-Dichloraceanthrenchinon, C₁₆H₉O₂Cl₂ (VII.), rote Nadeln, aus sd. Eg., schm. noch nicht bei 275°; fast unl. in Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1186—1217. 11/5. [15/4.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.)

BUSCH.

C. Liebermann und E. Herrmuth, *Über Derivate des 3,4,5,3',4',5'-Hexaoxydiphenyls*. Während das Hydrocörulignon (das 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-dioxydiphenyl) und sein Entmethylierungsprodukt, das Hexaoxydiphenyl leicht zu den zugehörigen Chinonen oxydiert werden können, ist dies bei den halogenierten Hydrocörulignonen (vgl. z. B. LIEBERMANN, CYBULSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 618; C. 98. I. 1134) und, wie in vorliegender Arbeit festgestellt wurde, auch beim 2,6,2',6'-Tetrabromhexaoxydiphenyl nicht möglich. Vff. haben in vorliegender Arbeit untersucht, ob das aus dem Hexaoxydiphenyl stammende Tetrabromprod. durch eine Spaltung des Mol. entstanden und mit einem der bereits bekannten Dibrompyrogallole von EINHORN oder PERKIN und SIMONSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 113; Journ. Chem. Soc. London 87. 863; C. 1904. I. 582; 1905. II. 453) identisch ist. Während diese Frage auf Grund ihrer Unterss. zu verneinen ist, konnte andererseits die Identität der beiden erwähnten Dibrompyrogallole miteinander festgestellt werden. Die Nichtoxydierbarkeit der substituierten Hydrocörulignone und des Hexaoxydiphenyls muß deshalb auf die Anwesenheit des Substituens in der m-Stellung zu den p-Hydroxylen zurückgeführt werden (vgl. AUWERS, MARKOVITS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 226; SCHLENK, LIEBIGS Ann. 368. 274; C. 1905. I. 612; 1909. II. 1451). Eine Erklärung dieser Regel ist wohl durch die Überlegung möglich, daß die in m-Stellung zu den p-Hydroxylen stehenden Substituenten damit zugleich die o-Stellung zu der Bindestelle der beiden Phenyle einnehmen und diese dadurch sterisch stören. Diese Bindestelle kommt aber gerade für die Cörulignonbildung in Betracht, da sie dabei aus der einfachen in die doppelte übergeht.



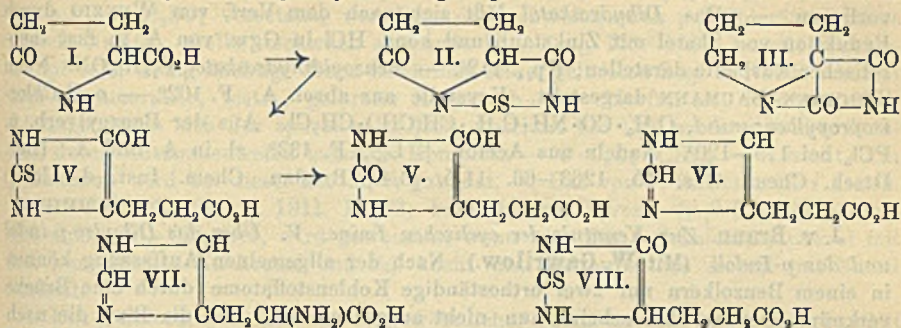
Experimentelles. Hexaoxydiphenyl, C₁₂H₁₀O₆ (I.), B. aus Hydrocörulignon mit HBr (D. 1,49) im Eisenfeilbad bei Siedetemp.; weiße Krystalle, aus sd. W., schm. etwas über 300° unter starker Dunkelfärbung; hält sich trocken gut; ll. in h. W., A., schwerer in Eg., swl. in Ä., kaum l. in Bzl.; l. in Alkalien und deren

Carbonaten mit Veilchenfarbe. — *Hexaacetoxydiphenyl*, $C_{24}H_{22}O_{12} = C_{12}H_4(O \cdot C_2H_3O)_6$, B. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Siedetemp.; farblose Nadeln, aus Eg., F. 236°; die früher (LIEBIGS Ann. 169. 243) beschriebene Verb. vom F. 145° dürfte vielleicht eine nicht vollständig acetylierte Substanz gewesen sein. Die vollständige Acetylierung, die sich aus der Elementaranalyse nicht ergibt, wurde hier nach ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3590; C. 1911. II. 351 etc.) nachgewiesen. — *Hexaoxydiphenyldicarbonat*, $C_{14}H_6O_8$ (II.), Nadelchen, aus Aceton + PAe., F. 312° unter Schwärzung und Zersetzung. — *Tetraoxydiphenochinon*, $[C_6H_2(OH)_2O(3,5,4)]:[C_6H_2(OH)_2O(3',5',4')]$, B. aus Hexaoxydiphenyl in wss.-alkoh. Lsg. mit 1 Mol. alkoh. Jodlsg.; tiefblauer, dem Cörolignon nicht unähnlicher Nd.; l. in sd. A. mit braungelber Farbe, vielleicht nicht unzers.; die Lsg. färbt Eisen-(bezw. Tonerde-)gebeizte Baumwolle schwarz (bezw. gelbbraun); konz. H_2SO_4 löst braun; l. in alkal. W. veilchenfarben wie Hexaoxydiphenyl, das dabei wohl in diese Oxydationsstufe übergeht.

Tetrabromhexaacetoxydiphenyl, $C_{24}H_{18}O_{12}Br_4 = [C_6(O \cdot C_2H_3O)_3Br_2]_2$, B. aus Hexaacetoxydiphenyl mit Br in Eg. bei gelindem Anwärmen in heftiger Rk., und Nachacetylierung, da es sich während des Bromierens zum Teil entacetyliert hat; Täfelchen, aus Eg., F. 231°; unl. in W., Lg., Ä., ll. in w. A., Bzl.; die alkoh. Lsg. wird nicht durch $FeCl_3$ gefärbt und reduziert Silberlsg. nicht; wird durch Alkali in der Kälte langsam, durch Kochen mit HBr leicht entacetyliert. — *2,6,2',6'-Tetrabromhexaoxydiphenyl*, $C_{12}H_6O_6Br_4 = C_{12}Br_4(OH)_6$, B. aus Hexaacetoxydiphenyl mit Br, Eg. u. HBr (D. 1,49) bei Siedetemp.; weiße Blättchen, aus wenig W.; ll. in A., Ä., weniger in W., Eg., wl. in Bzl.; dunkelt stark bei 260°, schm. bei 270—276° unter Schwarzfärbung und heftiger Zers.; das Mol.-Gew. wurde in Eg. und in Phenol bestimmt und ergab auf obige Formel stimmende Werte. Die Verb. erhält man auch aus Tetrabromhydrocörolignon durch Entmethylieren in Eg. mit rauch. HBr bei Siedetemp., weniger gut durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 . Nach Verss. von W. SCHILLER erhält man sie leicht durch direktes Bromieren von Hexaoxydiphenyl in Chlf. mit Br. — *Hydrocörolignon*, *Di- und Tetrabromhydrocörolignon* lassen sich leicht in 40%ig. Essigsäure durch $FeCl_3$ trennen, das ersteres als Cörolignon fällt; die Bromverb. trennt man über die K-Salze, von denen das der Dibromverb. wl. ist; den F. des *Dibromdiacetylhydrocörolignons* fanden Vf. abweichend von HAYDUCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 929) bei 178°. — *Tetrabromhexaoxydiphenyl* bleibt mit alkoh. Jodlsg. unverändert, wird durch $FeCl_3$ -Lsg. blau, die Färbung wird aber durch überschüssige Eisenlsg. oder etwas S. schnell zerstört. Die Lsg. in verd. Alkali ist zuerst farblos, wird aber beim Schütteln mit Luft allmählich tiefrot. Es ist dies die verlangsaunte und nach rot modifizierte Braunfärbung alkal. Pyrogallolluftlsgg.; gibt mit sd. starkem KOH zuerst rote, dann eine beständig violette Lsg.; l. in konz., w. H_2SO_4 schwach rot; reduziert Silberlsg. Dibrom- und Tetrabromhydrocörolignon wird durch Alkali, selbst beim Schmelzen mit KOH etc. nicht verändert.

Eine ganz ähnliche Farbrk. wie das Tetrabromhexaoxydiphenyl mit Luft in alkal. Lsg. gibt auch das *Dibrompyrogallol* $C_6H_4Br_2O_3$ von EINHORN (l. c.), bezw. von PERKIN, SIMONSEN (l. c.), die Rosafärbung schlägt hier aber sehr bald in Braun um. Die nach genannten Methoden dargestellten Dibrompyrogallole sind miteinander identisch; schwärzt sich von 152° ab, zers. sich und schm. gegen 158°; gibt mit sd., starker KOH braune zu gelb aufhellende Färbung; mit $FeCl_3$ blaue Lsg.; reduziert Silberlsg., l. in w. konz. H_2SO_4 schwach rot; Mol.-Gew. 284, Acetat, F. 143°. — Am Schlusse der Arbeit werden die Eigenschaften des Tetrabromhexaoxydiphenyls und des Dibrompyrogallols in einer Tabelle gegenübergestellt, woraus sich ihre Nichtidentität ergibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1218—27. 11/5. [15/4]. Berlin. Organ. Labor. der Techn. Hochschule.)

Treat B. Johnson und Herbert H. Guest, Über Hydantoine. 10. Mitteilung. Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf Pyrrolidoncarbonsäure. 2-Thiohydantoin-4-propionsäure. (9. Mitteilung S. 1450.) Vff. fanden, daß auch Pyrrolidoncarbonsäure (I.), eine cyclische Acylaminosäure, sich gegen KSCN ebenso verhält wie Glykokoll (vgl. JOHNSON, NICOLET, S. 1104) und wie Alanin (S. 1450). Sie geht glatt in das entsprechende cyclische Thiohydantoin (II.) über. Diese Verb. steht in naher Beziehung zum Hydantoin des Prolins (III.). Beim Digerieren mit HCl wird das Thiohydantoin hydrolysiert u. gibt quantitativ die bisher noch unbekannte



2-Thiohydantoin-4-propionsäure (IV.). Beim Digerieren mit Chloressigsäure in wss. Lsg. wird dieses Thiohydantoin entschweifelt und geht praktisch quantitativ in das noch unbekannte Hydantoin der Glutaminsäure (Hydantoin-4-propionsäure) (V.) über. Diese Verb. ist von besonderem Interesse wegen ihrer nahen Beziehungen zur Glyoxalinpropionsäure (VI.) und zu einer natürlich vorkommenden Aminosäure, dem Hystidin (VII.).

Experimentelles. Thiohydantoin der Pyrrolidoncarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (II.); aus 2 g Pyrrolidoncarbonsäure, 1,5 g trockenem, feingepulvertem KSCN, 9 cem Essigsäureanhydrid und 1 cem Eg. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad. Lange, prismatische Krystalle (aus A. oder W.), F. 206° unter Zers., schwerer l. in W., als in A. In einem Falle wurde beim Eingießen des in gleicher Weise hergestellten Reaktionsgemisches in die 3—4fache Menge W. nach Konzentration der Lsg. eine viscose Fl. erhalten, die beim Verreiben mit verd. HCl das Thiohydantoin-säurederivat der Glutaminsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{NH}_2\text{CSNH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, gab. Große, rhombische Platten (aus W.), zers. sich bei 205° unter starkem Aufbrausen. Bei Wiederholung des Vers. wurde nur das Thiohydantoin der Pyrrolidoncarbonsäure erhalten. Das Thiohydantoin der Glutaminsäure (2-Thiohydantoin-4-propionsäure), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (IV.), entsteht, wenn man eine Lsg. von 2 g des cyclischen Thiohydantoin in 50 cem verd. HCl zur Trockne verdampft. Rhombische Platten (aus W.), F. 122° ohne Aufbrausen, sl. in A., Ä., Eg.; unl. in Bzl. Geht in das Hydantoin der Glutaminsäure (Hydantoin-4-propionsäure), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ (V.), über, wenn man eine Lsg. von 2 g des Thiohydantoin und 1,5 g Chloressigsäure in 10 cem W. $\frac{1}{2}$ Stde. lang kocht. Ausbeute 1,1 g. Hexagonale, tafelförmige Prismen (aus W.), F. 165° . Entsteht in gleicher Weise, aber in bedeutend schlechterer Ausbeute aus dem Thiohydantoin der Pyrrolidoncarbonsäure.

Vers. durch Einw. von KSCN auf Glutaminsäure zu dem Thiohydantoin (VIII.) zu gelangen, verliefen negativ, und zwar sowohl in alkoh. Lsg., als auch in Essigsäureanhydrid. (Amer. Chem. Journ. 47. 242—51. März. [2/2.] New-Haven, Conn. Sheffield Lab of YALE Univ.)

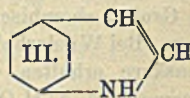
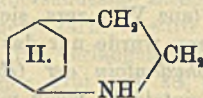
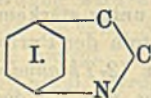
ALEXANDER.

J. v. Braun und G. Kirschbaum, Die Chlorphosphoraufspaltung des Skatolringes. Fettaromatische Verb. mit verzweigter Polymethylenkette, insbesondere

solche, die in der Polymethylenkette ein seitenständiges Methyl möglichst nahe am Benzolkern enthalten, sind zu erwarten, wenn man auf ein Methylderivat des Indols oder Chinolins die Reihe von Rkk. anwendet, die von Chinolin zum γ -Phenylpropylchlorid führen (vgl. v. BRAUN, 43. 2837; C. 1910. II. 1808). Wie der Vers. zeigt, wird das Dihydroskatol in Form eines Benzoylderivates leicht durch PCl_5 aufgespalten. Da die Verseifung und Entamidierung des Aufspaltungsprod. voraussichtlich glatt verlaufen wird, so dürfte im Skatol ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese von α -methylierten Verb. der fettaromatischen Reihe vorliegen. — Das *Dihydroskatol* läßt sich nach dem Verf. von WENZIG durch Reduktion von Skatol mit Zinkstaub und konz. HCl in Ggw. von A. in fast theoretischer Ausbeute darstellen; Kp_{14} . 112° . — *Benzoyldihydroskatol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt. Krystalle aus absol. A., F. 102° . — *o*- β -Chlorisopropylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Aus der Benzoylverb. u. PCl_5 bei 115 – 120° . Nadeln aus Aceton + Lg., F. 133° , zl. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1263–66. 11/5. [3/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

J. v. Braun. Zur Kenntnis der cyclischen Imine. V. Über das Dihydro-*p*-indol und das *p*-Indol. (Mit W. Gawrilow.) Nach der allgemeinen Auffassung können in einem Benzolkern nur zwei orthoständige Kohlenstoffatome durch eine Brücke verknüpft werden. Es scheint nun nicht ausgeschlossen, daß die Rk., die nach den früheren Unterss. des Vfs. mit besonderer Leichtigkeit zu einem Ringimin führt, nämlich die intramolekulare Alkylierung einer offenen chlorhaltigen Base ($\text{Cl}\cdot\text{X}\cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{X}\langle\text{NH}\cdot\text{HCl}$), die Brückenbildung zwischen zwei nicht orthoständigen Kohlenstoffatomen des Benzolkernes ermöglicht und zu einem in der Formel I. wiedergegebenen Ringgebilde führt. Es ist nun gelungen, eine diesem Schema entsprechende Verb. zu erhalten. Das *p*-Chloräthylanilin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, läßt sich in ein sekundäres Ringimin, das *p*-Dihydroindol (II.), überführen, das dem gewöhnlichen Dihydroindol der *o*-Reihe sehr ähnlich ist, aber sicher, wie seine Rückverwandlung in *p*-Chloräthylanilin beweist, der *p*-Reihe angehört. Bei der Oxydation mit Silbersulfat wird aus dem *p*-Dihydroindol ein um zwei H-Atome ärmeres Imin gewonnen, welches seiner B. nach kaum anders als *p*-Indol (III.) aufgefaßt werden kann, das aber eine so außerordentliche Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Indol zeigt, daß die Möglichkeit der Identität beider Verb. nicht ganz außer Betracht gelassen werden kann.

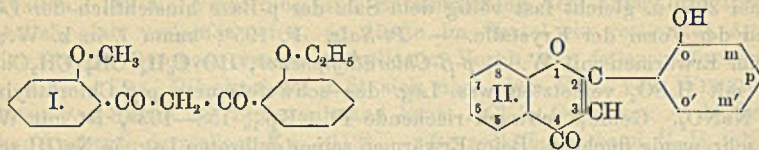


Das nach BARGER (Journ. Chem. Soc. London 95. 2193; C. 1910. I. 660) dargestellte *p*-Nitro- β -äthylbenzol, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, enthält keine nachweisbaren Mengen der isomeren *o*-Verb., wenn man beim Nitrieren des β -Chloräthylbenzols die tiefe Temp. von -15° innehält. Die Annahme BARGERS, daß die niedriger sd., nicht fest werdenden Anteile des Reaktionsprod. den *o*-Nitrokörper enthalten, hat sich als unzutreffend erwiesen. — *p*- β -Chloräthylanilin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Bei der Reduktion des Nitrochloräthylbenzols mittels SnCl_2 + konz. HCl auf dem Wasserbade. Gelbbraunes Öl, l. in Ä., nur bei Zimmertemp. beständig; verändert sich beim Erhitzen in der weiter unten angegebenen Weise. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}\cdot\text{HCl}$. Nadeln aus A., F. 205° ; sll. in w. W. und w. A. — $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Rote Nadeln aus W., F. 192° ; ll. in h. W. — *Pikrat*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. F. 155° , swl. in A. — *p*- β -Chloräthylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Aus dem HCl -Salz der Base mittels Benzoylchlorid u. NaOH . Nadeln aus Ä.-Lg.; F. 128° ;

swl. in Lg.; in A. etwas leichter l. als die entsprechende o-Aminoverb. — Zum Vergleich mit der p-Chloräthylbase wird das o- β -Chloräthylanilin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, aus dem durch Aufspaltung des o-Dihydroindols gewonnenen o- β -Chloräthylbenzanilid (v. BRAUN, SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2158; C. 1911. II. 614) durch Erhitzen mit konz. HCl auf 120° dargestellt. Sein salzsaures Salz schm. bei 205° u. gleicht fast völlig dem Salz der p-Base hinsichtlich der Löslichkeit und der Form der Krystalle. — *Pt-Salz.* F. 195°; kaum l. in k. W.; zers. sich beim Erwärmen mit W. — *p- β -Chloräthylphenol*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus der h., mit H_2SO_4 versetzten wss. Lsg. des schwefelsauren p- β -Chloräthylanilins mittels $NaNO_2$. Gelbe, schwach riechende Fl., Kp.₁₀ 158—163°, ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig. Beim Erwärmen seiner gelbroten Lsg. in NaOH scheidet sich ein amorpher, fester, gelbroter Körper ab, der chlorfrei ist, in organischen Lösungsmitteln sich nur spurenweise löst, unscharf bei 120° schm. u. wahrscheinlich durch Zusammentreten mehrerer Komplexe — $O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_2$ — entsteht. Ein p-Cumaran wird bei dieser Rk. nicht gebildet. — Das von F. EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 139; C. 1911. I. 833) beschriebene *Tyrosol* (p- β -Oxyäthylphenol), $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, wird gewonnen, wenn man das p- β -Chloräthylphenol mit mit wasserfreiem Na-Acetat und Eg. kocht und das erhaltene Acetat mit NaOH verseift.

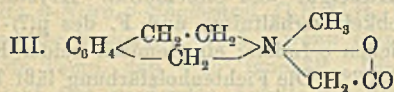
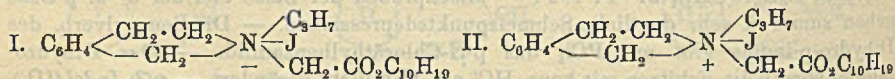
Das p-Chloräthylanilin, das bei gewöhnlicher Temp. unverändert bleibt, wandelt sich beim Erhitzen oberhalb 100° in eine feste, amorphe, in Ä. u. W. unl. M. um. Erwärmt man die Base mit wss. KOH auf dem Wasserbade, so erhält man eine zähe, chlorfreie, rötlichgelb gefärbte M., die keine mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile enthält. — *Dihydro-p-indol* (II.) wird erhalten, wenn man das p-Chloräthylanilin in der 20-fachen Menge Ä. löst, diesen langsam abdestilliert und, nachdem sich der allergrößte Teil verflüchtigt hat, $\frac{1}{2}$ Stde. auf ca. 80° erwärmt. Farblose, an der Luft sich braun färbende Fl., Kp.₁₅ 107°, Kp. 228—230°; $D_4^{20} = 1,0685$; $n_D^{20} = 1,5996$. — $C_8H_9N \cdot HCl$. Krystalle aus A., F. 217°; l. in A., ll. in W. — *Pt-Salz.* Gelbe, in W. unl. Fällung, schwärzt sich oberhalb 200°, schm. bei 211° (Zers.). — *Pikrat*, $C_8H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A., F. 177°; wl. in A. — *Jodmethylat*, $C_8H_9N(CH_3)_2 \cdot J$. Blättchen aus A., F. 189°. — *Benzoylverb.*, $C_8H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 115°; ll. in A. — *Benzolsulfoverb.*, $C_8H_9N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. F. 130°; wl. in A. — *Dihydro-o-indol* (vgl. v. BRAUN, SOBECKI, l. c.). $D_4^{20} = 1,069$; $n_D^{20} = 1,5923$. — $C_8H_9N \cdot HCl$. F. 219°; in A. leichter l. als das entsprechende Salz der p-Base. — *Pt-Salz.* Schm. und verhält sich ganz ähnlich wie das Salz der p-Base. — *Jodmethylat*, $C_8H_9N(CH_3)_2 \cdot J$. F. 192°. — Mischproben der Salze etc. der o- u. p-Base geben zum Teil sehr deutliche Schmelzpunktsdepressionen. — Die Benzoylverb. des Dihydro-p-indols gibt mit PCl_5 das p- β -Chloräthylbenzanilid. — Das Dihydro-p-indol wird beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° nicht verändert. — *p(?)Indol* (III.). Bei der Dest. des Dihydro-p-indols mit Kieselgur und Silbersulfat. Krystalle aus Pae., F. 51°; sl. in A. und Ä. Löslichkeitsverhältnisse und F. des p(?)Indols sind fast identisch mit den des gewöhnlichen o-Indols; ein Gemisch beider Körper schm. ohne merkliche Depression bei 51—53°. Die Fichtenholzfärbung läßt keinen Unterschied erkennen. Das Pikrat (F. 174—175°) der neuen Verb. zeigt die gleichen Krystalle und Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Salz des gewöhnlichen Indols. Ein Gemisch beider Salze weist eine deutliche, wenn auch geringe Depression auf. Eine Entscheidung, ob das Oxydationsprod. des unzweifelhaft zur p-Reihe gehörigen Dihydroindols noch wirklich derselben Reihe angehört, oder ob bei der Wasserstoffentziehung eine Umlagerung zur o-Reihe stattgefunden, ist vorläufig nicht zu treffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1274—88. 11/5. [6/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Pistermann und J. Tambor, *Synthese des o-Oxyflavons (2'-Oxyflavons)*. Beim Erhitzen von o-Äthoxyacetophenon mit Methylsalicylsäuremethylester und Na entsteht das 2-Methoxy-2'-äthoxybenzoylacetophenon (I.), das als nicht krystallisierendes Öl erhalten wird. — Beim Kochen mit HJ (D. 1,9) gibt das rohe Diketon das o-Oxyflavon (2'-Oxyflavon, II.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 238,5°; wl. in A.,



I. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber, in verd. NaOH mit intensiv gelber Farbe. — o-Acetoxyflavon, $C_{17}H_{12}O_4$. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 90°. — o-Methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_3$. Beim Erhitzen des o-Oxyflavons mit CH_3J u. methylalkoh. KOH. Nadeln aus A., I. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — 2-Äthoxyacetylacetophenon, $C_{13}H_{14}O_3$. Aus o-Äthoxyacetophenon und Essigester nach dem von v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 333; C. 1900. I. 552) für das o-Äthoxybenzoylacetophenon angegebenen Verf. Nadeln aus A., F. 56—57°; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rotbraun. Gibt beim Kochen mit HJ (D. 1,96) das 2-Methylchromon (β -Methylchromon); F. 73°. — o-Äthylpropionylacetophenon, $C_{13}H_{16}O_3$. Aus o-Äthoxyacetophenon und Propionsäureäthylester nach dem obigen Verf. Nadeln aus verd. A., F. 46°; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief rot gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1239—42. 11/5. [15/4.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Wedekind und F. Ney, *Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem asymmetrischen Kohlenstoff*. II. (44. Mitteilung über das asym. Stickstoffatom.) Anschließend an die Unters. der N-Propyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester I. u. II. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2138; C. 1909. II. 223) haben Vff. die homologen Salze dargestellt, hauptsächlich um den Einfluß der homologen Radikale auf die Stabilität der Stereoisomeren zu studieren. Daneben wurde das Augenmerk auf die Betaine gerichtet, die eine überraschend schnelle Autoracemisation erleiden und bisher nicht in reinem Zustande gefaßt werden konnten. — Das aus Jodessigsäure-l-menthylester und N-Methyltetrahydroisochinolin gewonnene quartäre Ammoniumjodid läßt sich auf keine Weise in

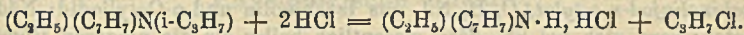


Isomere zerlegen. Durch Abstoßung des Metholrestes nach der früher beschriebenen Methode konnte das zugehörige Betain (III.) gewonnen werden, und zwar in krystallinischer Form; es erwies sich als inaktiv. — Gleiche Stabilitätsverhältnisse haben die stereoisomeren Äthyl- u. n-Propylabkömmlinge.

Ferner wurden einige homologe N-Alkyltetrahydroisochinoline dargestellt, und zwar die Isopropyl-, Alkyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und n-Octylbasen. Die Ausbeute an Allyl- und Isobutylbase ist sehr schlecht. — Der N-Isopropyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester tritt in zwei isomeren Formen auf; Unterschied der Zersetzungspunkte 15°, der spezifischen Drehungsvermögen 27,6°. Eine Umlagerung der labilen Form (in A.) ist hier angedeutet. — Beim

n-Butyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester konnten zwar auch zwei isomere Salze isoliert werden, aber das niedrig schm. Jodid erwies sich als äußerst labil. — Beim N-Isoamyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester erhält man 2 Salze mit 7° F.-Differenz und 32,5° Drehungsdifferenz. Sehr gut ist hier das Umlagerungsphänomen zu beobachten. Das höher schm. Salz wandelt sich in alkoh. Lsg. in das niedrig schm. isomere Salz um; die Umlagerungsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemp. so langsam, daß der Vorgang polarimetrisch verfolgt werden kann; die Umwandlung ist mit einer Umkehrung des Drehungsvorzeichens verbunden.

Größere Schwierigkeiten machte die Aufarbeitung des rohen n-Octyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylesters; es ließen sich zwar 2 Salze mit 6,2° Drehungsdifferenz isolieren, aber die Trennung war offenbar unvollkommen. Daß in diesem Falle keine Unterschiede in den Zersetzungspunkten auftreten, spricht nicht gegen das Vorliegen von Isomerie. — Aus den Beobachtungen geht hervor, daß in der untersuchten Reihe ein Maximum der Stabilität der isomeren Paare für die Äthyl- und Propylsalze besteht; mit Verzweigung der Kette, bzw. mit Erhöhung des Gruppengewichtes sinkt die Beständigkeit der einen Konfiguration, und zwar ist die Umlagerungsgeschwindigkeit von der Natur des Mediums abhängig. Beim Methylderivat ist sie unmeßbar schnell. — Vf. knüpfen an die Untersuchungsergebnisse einige theoretische Erörterungen. — Um festzustellen, ob solche Isomeriefälle auch bei Verwendung von anderen Tertiärbasen sich zeigen, haben Vf. das Verhalten einiger asym. Tertiärbasen der Fettsäurereihe gegen Jodessigsäurementhylester geprüft, nämlich von Methyläthylbenzylamin, Methyl-n-propylbenzylamin, Äthyl-n-propylbenzylamin, Äthylisopropylbenzylamin, Äthyl-n-butylbenzylamin und Äthylisobutylbenzylamin. Die beiden ersten lieferten keine festen und kristallisierbaren Quatärsalze. Mit Äthyl-n-propylbenzylamin hingegen entsteht das erwartete Jodid, $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_7H_7)(CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19})N \cdot J$, in kristallisierter Form; auch die Isomeren scheinen zu existieren. Auch Äthyl-n-butylbenzylamin lieferte ein festes Additionsprod.; ein Isomeres konnte jedoch nicht aufgefunden werden. — Eigenartig verhalten sich die beiden Basen mit verzweigter Kette; bei der Einw. von Jodessigsäurementhylester entsteht unter Abstoßung des Isopropyl-, bzw. Isobutylrestes jodwasserstoffsäures Äthylbenzylamin. Die verzweigten Gruppen müssen in diesen Basen sehr locker an N geknüpft sein; denn bei dem Vers., die salzsauren Salze darzustellen, erhält man ebenfalls unter Abspaltung von Isopropyl-, bzw. Isobutylchlorid ein Salz des Äthylbenzylamins:



N-Methyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester, $C_{22}H_{34}O_2NJ$ (WEDEKIND), aus Isokairolin u. Jodessigsäure-l-menthylester; farbloses, kristallinisches Pulver aus wenig A.; zers. sich bei mittlerer Erhitzungsgeschwindigkeit bei 130 bis 131°; $[\alpha]_D = -32,30$ (Chlf.). — *N-Methyltetrahydroisochinoliniumessigsäurebetain*, $C_{12}H_{15}O_2N$, aus dem Jodid durch Schütteln mit überschüssigem Ag_2O ; farblose, nicht sehr hygroskopische Kryställchen aus A. durch Ä.; zers. sich bei 137 bis 138°; stets inaktiv; ll. in W. Ist in W. ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes. — *Isochinolinjodisopropylat*, $C_{12}H_{14}NJ$ (F. NEY), aus Isochinolin und Isopropyljodid; feine, gelbe Nadeln aus A. oder Aceton; zers. sich bei 167—169°. — *N-Isopropyltetrahydroisochinolin*, aus der vorigen Verb. durch Sn u. HCl; Kp.₇₃₅ 256 bis 258°. — Salzsaures Salz, $C_{12}H_{13}NCl$. — *N-Isopropyltetrahydroisochinoliniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{24}H_{38}O_2NJ$; läßt sich durch fraktionierte Kristallisation in 2 Salze zerlegen: Salz vom Zersetzungspunkt 146—148°; schwerer l.; $[\alpha]_D = -12,54^\circ$ (0,0478 g in 10 cem A.) und Salz vom Zersetzungspunkt 161 bis 163°; leichter l.; $[\alpha]_D = -40,12^\circ$ (0,0698 g in 10 cem A.). Nach Verdunsten des

Lösungsmittels zeigen die wiedergewonnenen Salze beide den Zersetzungspunkt 161 bis 163°.

N-Allyltetrahydroisocholiniumjodidessigsäure-l-menthylester, $C_{24}H_{36}O_3NJ$, aus *N*-Allyltetrahydroisocholin und Jodessigsäure-l-menthylester; kristallisiert nur schwer; Zersetzungspunkt 138–140°. — *Isochinolin-n-jodbutylat*, $C_{18}H_{16}NJ$, gelbe Nadelchen aus wenig sd. Aceton; zers. sich bei 109–110°. — *N-n-Butyltetrahydroisocholin*, durch Hydrieren des Jodbutylats; fast farbloses Öl; Kp. 272–273°. — Salzsaures Salz, $C_{13}H_{20}NCl$. — *N-n-Butyltetrahydroisocholiniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{25}H_{40}O_2NJ$, aus den Komponenten. Beim Umlösen aus h. Aceton erhält man zuerst perlmutterglänzende Schuppen vom Zersetzungspunkt 155–156°; $[\alpha]_D = -29,2^\circ$ (0,200 g in 200 ccm A.). Die Mutterlauge liefert beim Fällen mit Ä. ein leichter l. Salz vom Zersetzungspunkt 140–141°; $[\alpha]_D = -18,1^\circ$ (0,100 g in 10 ccm A.). Die Selbstverseifung mit Ag_2O wurde mit dem höher schm. Jodid ausgeführt; das Betain, welches bereits in Lsg. racemisiert war, konnte im festen Zustande nicht isoliert werden. — *N-Isobutyltetrahydroisocholin* ist schwer zugänglich; mit Jodessigsäurementhylester liefert es ein glasiges Produkt, das sich unter Verlusten reinigen läßt. — *Isochinolinjodisoamylat*, $C_{14}H_{18}NJ$, gelbe Nadelchen; zers. sich bei 118°. — *N-Isoamyltetrahydroisocholin*, schwach gelb; Kp. 276 bis 280°. — Salzsaures Salz, $C_{14}H_{22}NCl$.

N-Isoamyltetrahydroisocholiniumjodidessigsäure-l-menthylester, $C_{26}H_{42}O_2NJ$, aus Isoamyltetrahydroisocholin und Jodessigsäurementhylester. Aus wenig sd. Aceton erhält man zunächst geringe Mengen eines Salzes in seidenglänzenden Blättchen vom Zersetzungspunkt 184–185°. Die zweite Fraktion (Zersetzungspunkt 161 bis 162°) bildet den Hauptanteil. Aus der Mutterlauge konnte endlich noch wenig Salz vom Zersetzungspunkt 152–154° gewonnen werden. Die beiden äußersten Fraktionen änderten ihren Zersetzungspunkt auch bei wiederholtem Umkristallisieren nicht; die mittlere Fraktion konnte dagegen in zwei weitere Anteile zerlegt werden, die sich bei 164–165°, bzw. 156–158° zers. Ersteres Salz zeigt $[\alpha]_D = -46,4^\circ$ (0,100 g in 10 ccm A.), letzteres $[\alpha]_D = -26,1^\circ$ (0,100 g in 10 ccm A.). Nach 4-tägigem Stehen zeigte die Lsg. des Salzes vom Zersetzungspunkt 164 bis 165° $[\alpha]_D = -21,1^\circ$. Die stattgehabte Umlagerung ließ sich aus dem Zersetzungspunkt 156–158° des aus der Lsg. wiedergewonnenen Salzes erkennen. — Mit dem Salz vom Zersetzungspunkt 156–158° führte man die Eliminierung des Mentholrestes durch Ag_2O aus. Bei der Selbstverseifung konnte eine vorübergehende alkal. Rk. festgestellt werden.

Isochinolinjod-n-octylat, $C_{17}H_{24}NJ$, aus Isochinolin und *n*-Octyljodid; Nadelchen aus Aceton; zers. sich bei 83–85°; wesentlich heller als die niederen Homologen. — *N-n-Octyltetrahydroisocholin*, Kp.₂₅ 205–210°; Ausbeute 11% der Theorie. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{28}NCl$. — *N-n-Octyltetrahydroisocholiniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{30}H_{45}O_2NJ$, silberglänzende Blättchen aus wenig sd. Aceton; zers. sich bei 169–170°. Das Salz wurde systematisch fraktioniert; von den 12 Fraktionen zeigte die erste $[\alpha]_D = -21,16^\circ$, die letzte $[\alpha]_D = -14,96^\circ$. Der Zersetzungspunkt war bei allen Fraktionen der gleiche. — *Methyläthylbenzylamin*, aus Äthylbenzylamin, Methyljodid und KOH; besitzt unangenehmen, basischen Geruch; Kp. 194–196°. — Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}NCl$. — *Methyl-n-propylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N$, aus Methylbenzylamin, *n*-Propyljodid und KOH; farbloses Öl; Kp. 215–217°; Ausbeute 74%. — *Äthyl-n-propylbenzylamin*, $C_{13}H_{19}N$; Kp. 222 bis 225°. — *Äthyl-n-propylbenzylammoniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{24}H_{40}O_2NJ$, Blättchen aus wenig sd. Aceton. Bei fraktionierter Kristallisation erhielt man Zers.-Punkte von 105–122°; auch die Drehungen schwankten. — *Äthyl-n-butylbenzylamin*, $C_{13}H_{21}N$, Kp. 238–240°; riecht nicht so intensiv widerlich wie die obigen Basen. — *Äthyl-n-butylbenzylammoniumjodidessigsäure-l-menthylester*, $C_{25}H_{42}O_2$

NJ, zers. sich (aus sd. Aceton) bei 131°. — *Äthylisopropylbenzylamin*, Öl; Kp. 212 bis 215°. — *Äthylisobutylbenzylamin*, Öl; Kp. 232—234°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1298—1315. 11/5. [16/4.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

D. B. Dott, *Über die Löslichkeit von Äthylmorphinhydrochlorid*. Auf verschiedene Weise dargestellte Salze zeigten immer eine Löslichkeit von ziemlich genau 1:10 in W. bei Zimmertemp. Zur Best. der Löslichkeit empfiehlt Vf., aus einer Bürette zu einer abgewogenen Menge des Salzes so lange W. zufließen zu lassen, bis es sich vollständig aufgelöst hat. — *Bemerkung über das Atropinsulfat*. Da es schwierig ist, Atropinsulfat ohne eine geringe Beimengung von Hyoscyaminsulfat darzustellen, enthält das käufliche Salz ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ H₂O. Bei Wasserbadtemp. wird es nicht völlig vertrieben. — *Über Strychninsulfate*. Das neutrale Sulfat, das prismatische Krystalle bildet, enthält 5 $\frac{1}{2}$ Mol. W., entsprechend der Formel (C₂₁H₂₂O₂N₂)₂·H₂SO₄·5 $\frac{1}{2}$ H₂O, und nicht 5 Mol., wie gewöhnlich angenommen wird. Das saure Salz verliert sein W. vollständig im Wasserbad und entspricht der Formel C₂₁H₂₁O₂N₂·H₂SO₄·2H₂O. (Pharmaceutical Journ. [4] 34. 424—25. 30/3. 477. 6/4. Musselburgh.) BUSCH.

Tullio Gayda, *Dilatometrische Untersuchungen über die Hitze-koagulation und die Lösung des Albumins*. Die thermische Ausdehnung des reinen Albumins ist größer als die des destillierten W. — Die Volumveränderungen, die bei langsamer Temperaturerhöhung während der Koagulation des Albumins eintreten, sind sehr gering. Sie lassen sich dahin zusammenfassen, daß schon beträchtlich unterhalb der Koagulationtemp. eine Beschleunigung der Volumzunahme einsetzt und während der ganzen Zeit anhält, in der sich das Gerinnsel bildet, um einer Verlangsamung der Volumzunahme Platz zu machen in dem Maße, wie das Albumin den Zustand vollständiger Koagulation erreicht. Davon sehr verschieden sind dagegen die Volumveränderungen, die während der Auflösung des Albumins eintreten; hier findet eine merkliche Kontraktion statt. Die weitere Verdünnung der Lsg. ist nur von einer sehr geringen Kontraktion begleitet. Hier handelt es sich um eine Absorptionerscheinung, d. h. einer wirklichen und echten Lsg. des W. in der Substanz der kolloidalen Teilchen. (Biochem. Ztschr. 39. 400—9. 30/3. [2/2.] Turin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

I. van Itallie und M. Kerbosch, *Über Minjak Lagam*. (Arch. der Pharm. 250. 199—204. 11/5. [27/2.] — C. 1912. I. 1666.) BUSCH.

I. van Itallie, *Über Dipterocarpol*. (Arch. der Pharm. 250. 204—10. 11/5. [27/2.] — C. 1912. I. 1666.) BUSCH.

Antonius Garmus, *Fortgesetzte Untersuchungen über die physiologische Permeabilität der Zellen*. 4. *Die Permeabilität und das Scheidevermögen der Drüsenzellen für Farbstoffe und eine neue Methode vitaler Beobachtung*. (ASHER u. KARAULOW, Biochem. Ztschr. 25. 36; C. 1910. I. 1841.) Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Es gelingt die Nickhautdrüsenzellen des Frosches vital mit den folgenden Farbstoffen zu färben: Methylenblau, Neutralrot, Toluidinblau, Bismarckbraun, Thionin, Gentianaviolett, Methylenazur, Brillanthresylblau, Rhodamin. Von diesen Farbstoffen sind einige lipoidlöslich, andere lipoidunlöslich; die vitale Färbung der Drüsenzellen hängt demnach nicht von der *Lipoidlöslichkeit* der

Farbstoffe ab. Eine Reihe von anderen Farbstoffen färben nicht die Drüsenzellen, sondern die Epithelien des Nickhautgewebes. Auch hier ist kein Zusammenhang mit Lipoidlöslichkeit u. Lipoidunlöslichkeit der Farbstoffe zu konstatieren. — Die Intensität und die zeitlichen Verhältnisse der Vitalfärbung lassen sich durch Pilocarpin und Atropin beeinflussen. Nach Pilocarpinbehandlung tritt die vitale Färbung der Drüsenzellen rascher auf und ist viel intensiver als bei normalen Drüsen. Nach Atropinbehandlung ist die vitale Färbung viel geringer u. es tritt eine schöne Färbung viel langsamer ein als bei den normalen Drüsen. Die vitale Färbung der Drüsenzellen ist abhängig von dem physiologischen Zustand derselben. Auch für die vitale Färbung gilt es, zwischen „statischer“ u. „dynamischer“ Permeabilität der Drüsenzellen zu unterscheiden. Dasselbe Moment, das bei den Drüsenzellen vermehrte Aufnahme von W. und Salzen veranlaßt, bewirkt auch eine vermehrte Permeabilität für die Farbstoffe. — Lipoidbeeinflussende Gifte, wie Saponin, FNa, Ä. vermochten die vitale Färbung der Drüsenzellen nicht zu ändern. Hieraus geht hervor, daß die hypothetische Lipoidschicht der Drüsenzellen vom Typus der Nickhautdrüsenzellen keine wesentliche Rolle bei der vitalen Färbung spielt, wie sie auch keine Rolle bei anderen Funktionen der Drüsenzellen ausübt. (Ztschr. f. Biologie 58. 185—236. 18/4. [22/2.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

C. B. Bennett, *Die Purine des Muskels*. Wurde frischer Kaninchenmuskel mit k. W. extrahiert und sodann mit H_2SO_4 digeriert, so resultierten Guanin und Adenin; wurde die Extraktion des Muskels mit heißem W. bewerkstelligt, so lieferte der Extraktionsrückstand beim Digerieren mit H_2SO_4 lediglich Guanin, indem das Adenin dem Muskel durch das h. W. entzogen wurde. Ob das Adenin der quergestreiften Muskelfaser selbst oder dem im Muskel enthaltenen Bindegewebe entstammt, muß einstweilen dahingestellt bleiben; wurde Bindegewebe aus dem Schwanz oder der Achillessehne vom Ochsen mit H_2SO_4 digeriert, so wurden erhebliche Mengen Adenin und Guanin erhalten. — Guanin-pikrat zers. sich entgegen anderweitigen Angaben bei 255—260°. — Aus Bestst. der im Kaninchenmuskel enthaltenen Inosinsäure geht hervor, daß das im Muskel enthaltene Hypoxanthin nicht ausschließlich in Form von Inosinsäure vorkommt, sondern noch in freiem Zustande oder an andere Komplexe gebunden zugegen sein muß. — Im Gegensatz zu früheren Angaben von GREGORY (LIEBIGS Ann. 114. 100 [1848]) wurde auch in der Muskulatur von Tauben Inosinsäure gefunden. — In der glatten Muskulatur der Harnblase vom Ochsen war Inosinsäure nicht nachzuweisen. (Journ. of Biol. Chem. 11. 221—34. April. University of California.) HENLE.

Josef Browinski und Stefan Dombrowski, *Quantitative Untersuchungen über den Gehalt von Aminostickstoff in den Oxyproteinsäuren des Menschenharns*. Die Oxyproteinsäuren im Harn von Menschen und Tieren sind auf Grund ihrer Zus. und ihrer schweren Dialysierbarkeit als dem Eiweißmolekül noch ziemlich nahestehende Abbauprod. anzusehen. Der Stickstoff von freien Aminogruppen macht in der Antoxyproteinsäure 11,3%, in der Oxyproteinsäure 38,8% des Gesamtstickstoffs aus, weshalb sie als tiefer abgebaute Eiweißprod. aufzufassen sind wie die SS. der zweiten Gruppe, die zum Unterschied von den beiden erstgenannten SS. durch Bleissig fällbar sind; in der Alloxyproteinsäure bildet der Stickstoff der freien Aminogruppen nur 6—8%, im Urochrom nur 2% des Gesamtstickstoffs. Da sich freie Aminogruppen im Harn direkt durch Formoltitration nachweisen lassen, nach den Unterss. von HENRIQUES und SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 1; C. 1909. II. 70. 2043) aber 1,6—2% des Gesamtstickstoffs auf formoltitrierbaren Aminostickstoff entfallen, so ist anzunehmen, daß der Aminostickstoff des Harns zum größeren

Teil oder ganz den Oxyproteinsäuren zuzurechnen ist. Die leichte Hydrolysierbarkeit der SS. macht diese Auffassung um so wahrscheinlicher. Das Auftreten von freien Aminosäuren wäre daher auf die primäre Abspaltung der vorliegenden SS. zurückzuführen. Bei der Hydrolyse durch Erhitzen mit Salzsäure treten, wahrscheinlich infolge sekundärer Einw., große Mengen von NH_3 auf. Nebenher verlaufen Oxydations- und Kondensationsprozesse, wie aus der B. von Melanoidensubstanzen hervorgeht. Die Hydrolyse mit 40—50%ig. Fluorwasserstoffsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkte die B. einer größeren Menge von Spaltungsprodd.; die gebildete Menge Ammoniak war trotzdem bedeutend geringer als bei der Einw. von HCl. Bei der Hydrolyse mit Fluorwasserstoffsäure wurde ein Melanin nur aus Urochrom erhalten. Die aus den anderen Oxyproteinsäuren entstandenen Melanoidensubstanzen sind mit Melaninoiden- und Huminkörpern zu vergleichen, welche SAMUELY (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2. 355; C. 1902. II. 805) sowohl durch Hydrolyse von Proteinen, als künstlich aus Aminosäuren u. Kohlenhydraten erhalten hat. Hierdurch ist bewiesen, daß keine von den anderen Oxyproteinsäuren Muttersubstanz des Urochroms sein kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 92—106. 11/3. [17/1.]; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Serie A. 1911. 587—95. Lemberg. Med. chem. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

Otto Folin und W. Denis, *Kreatin im Harn von Kindern*. Der Harn von 9 gesunden Kindern im Alter von 3—17 Jahren wurde auf Kreatin untersucht. In Übereinstimmung mit dem Befund von ROSE (Journ. of Biol. Chem. 10. 265; C. 1911. II. 1950) wurde stets Kreatin im Harn gefunden. (Journ. of Biol. Chem. 11. 253—56. April. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

D. Minami, *Über die Beziehungen zwischen Pankreas und Nebennieren*. Vf. kann auf Grund seiner Verss. eine Beziehung zwischen der äußeren Sekretion des Pankreas und der Nebenniere nicht konstatieren und möchte überhaupt in Zweifel ziehen, daß die dem Pankreassaft zukommende mydriatische Wrkg. auf die Ggw. von Adrenalin zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. 39. 381—91. 30/3. [31/1.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

D. Minami, *Über den Einfluß der Galle auf die Diastase (Amylase)*. Während der Galle eine sehr geringe diastatische Kraft eigen ist, besitzt sie in hohem Maße die Fähigkeit, die Amylase zu aktivieren. Der Aktivator der Galle ist in W. und A. l. Ätherische Extrakte der Galle hingegen hemmen die Diastasewrkg. sowohl allein wie mit wss. u. alkoholischen Extrakten kombiniert angewandt. Natrium taurocholicum ist in schwacher Lsg. ohne Einfluß auf die Diastase, hemmt dagegen in starker Konzentration. Natrium glykocholicum bewirkte in zwei Fällen eine schwache Aktivierung der Speicheldiastase; der Pankreasdiastase gegenüber verhielt sie sich wie das Na. taurocholicum. — Na. choleicum zeigte das gleiche Verhalten wie das Na. taurocholicum. — Cholesterin hemmt selbst in sehr schwacher Konzentration die Diastase. In Kombination mit Lecithin war die Hemmung stets verstärkt. Auch der Gallenfarbstoff übt einen hemmenden Einfluß auf die Diastase aus. (Biochem. Ztschr. 39. 339—54. 30/3. [31/1.] Berlin. Experim.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

D. Minami, *Über den Einfluß des Lecithins und der Lipide auf die Diastase (Amylase)*. Die Verss. zeigen, daß Lecithin sowohl allein als in Ggw. von Serum eine Hemmung der Wirksamkeit der Diastase (aus dem Speichel) bewirkt. Die durch Ä., PAe., Bzl. extrahierbaren Phosphatide der Leber sind imstande einen

aktivierenden Einfluß auf die Diastase auszuüben, hingegen hemmen selbst ganz schwache Zusätze der wss.-alkoh. Phosphatidlsg. Was den Einfluß der Extrakte aus Leberpreßsaft und aus Serum anlangt, so ergab sich, daß der Aktivator derselben wohl nicht den Phosphatiden zugerechnet werden kann. Lipoide sind für die Diastasewrkg. gänzlich überflüssig. Die Wirksamkeit sowohl des Speichels, wie des Pankreassaftes und des Serums hat nach der Behandlung mit Ä. nicht abgenommen, sondern war, wenn man die hemmende Wrkg. des Ä. berücksichtigt, vor und nach der Ätherbehandlung die gleiche. (Biochem. Ztschr. 39. 355—80. 30/3. [31/1.]. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

D. Minami, *Über die Beeinflussung des fettspaltenden Fermentes durch Serum und Organpreßsäfte*. Blut, Leber, Muskel enthalten Substanzen, die die Fähigkeit besitzen, die Wrkg. des fettspaltenden Fermentes ebenso wie die der Diastase zu aktivieren. Diese Wrkg. ist keinesfalls zurückzuführen auf die in ihnen enthaltenen Salze. (Biochem. Ztschr. 39. 392—99. 30/3. [31/1.]. Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Alfred Schittenhelm und Carl Wiener, *Über den Abbau der Nucleinsäure durch Organfermente*. Nach den Unterss. von LEVENE u. MEDIGRECEANU (Journ. of Biol. Chem. 9. 65. 375. 389; C. 1911. II. 973) wird der Abbau der Nucleinsäure nicht durch ein einheitliches Ferment bewirkt, sondern durch drei verschieden wirkende. Nucleinase bewirkt die Spaltung der komplexen SS. bis zu den Nucleotiden, Nucleotidase bis zu den Nucleosiden, die durch Nucleosidase in Zucker und Base zerlegt werden. Das erste Ferment ist überall, das zweite ist nur im Magen- und Darmsaft nicht vorhanden; das dritte wird in allen Organsäften, mit Ausnahme denen des Magendarmkanals und des Blutes gefunden. Die Aufspaltung der Nucleinsäure in der Rindermilz, die die Vff. zuerst untersuchten, führt über die Nucleoside, wobei 2 Prozesse nebeneinander verlaufen. Entweder wird das Guanodin in Zucker und Guanin gespalten, das dann desamidiert wird, oder das Guanodin wird zunächst in Xanthosin verwandelt, das in Zucker und Xanthin zerlegt wird. Wichtig ist, daß die Spaltprodd. hemmend auf die Tätigkeit der Fermente wirken.

Auf Grund früherer Erfahrungen von SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 253; C. 1904. II. 960), nach denen von Thymonucleinsäuren höchstens $\frac{2}{3}$, freie Aminopurine jedoch ganz durch Extrakte von Rinderorganen zu Harnsäure abgebaut wurden, nehmen die Vff. an, daß die höheren Spaltprodd. der Nucleinsäure die hemmenden Stoffe sind. Einen anderen Verlauf nimmt der Abbau der Nucleinsäure in der Schweinemilz und Schweineleber. Von freiem Guanodin wurde der größte Teil unzersetzt wiedergefunden, zugesetzte Thymonucleinsäure wurde jedoch besser verarbeitet. Aus diesen u. analogen Verss. schließen die Vff., daß die Desamidierung des Guanidins in der Schweineleber u. Schweinemilz zum größten Teil durchgeführt wird, solange es sich noch in organischer Bindung befindet. Man muß hiernach neben den Purindesamidasen auch Nucleosiddesamidasen annehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 77—85. 11/3. [10/1.*] Lab. der med. Klin. Erlangen.)

FÖRSTER.

F. Röhmann, *Zur Frage der künstlichen Ernährung*. Vf. fand, daß man Mäuse mit einer Nahrung, die als einzigen Eiweißstoff nur Hühnereiweiß enthält, dauernd und mit Edestin mindestens wochenlang am Leben erhalten kann. Die Aufzucht ist bisher nur in Verss. mit Hühnereiweiß, bzw. Hühnereiweiß und Casein ausgeführt worden. (Biochem. Ztschr. 39. 507. 30/3. [28/2.].) RONA.

C. P. Sherwin und P. B. Hawk, *Studien über Fasten*. Teil VII. *Die Fäulnisprozesse im menschlichen Darm während des Fastens mit darauffolgender geringer*

und hoher Eiweißzufuhr. (Teil VI: S. 1478; Teil VIII: S. 1479.) Ein 76 kg schwerer Mann wurde 4 Tage lang auf konstante Diät gesetzt und nahm während dieser Zeit täglich 22 g N zu sich; alsdann fastete er 7 Tage lang und trank lediglich 1500 ccm W. täglich. Es folgte eine Periode von 4 Tagen, während deren ihm täglich 5 g N zugeführt wurden, und schließlich genoß er wieder 5 Tage lang eine eiweißreiche Nahrung, in welcher 22 g N täglich enthalten waren. Während der Versuchszeit wurde der in 24-stdg. Intervallen gesammelte Harn dauernd auf seinen Gehalt an Indican untersucht. Während der Hungerperiode erwies sich der Indicangehalt des Harns als merklich verringert. (Journ. of Biol. Chem. 11. 169—77. April. Urbana, Illinois. Physiol.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

L. T. Fairhall und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil XII. *Die Allantoinausscheidung beim Menschen unter dem Einfluß des Wassertrinkens*. (Teil XI: S. 428; Teil XIII: S. 1479.) Ein 57 kg schwerer Mann wurde 23 Tage lang auf konstante Diät gesetzt; während der ersten 13 und letzten 5 Tage nahm er täglich 900 ccm, während der dazwischen liegenden 5 Tage täglich 3450 ccm W. zu sich. Während der Versuchszeit wurde täglich die im Harn ausgeschiedene Allantoinmenge bestimmt. Während der Vorperiode betrug sie durchschnittlich 0,0135 g, während der Wasserperiode 0,0173 g, während der Nachperiode 0,0122 g. Es scheint, daß die oxydierenden Funktionen des Organismus unter dem Einfluß des Wassertrinkens eine Steigerung erfahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 546—50. April. Urbana, Illinois. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Frank P. Underhill und Clarence L. Black, *Der Einfluß des Cocains auf den Stoffwechsel unter besonderer Berücksichtigung der Milchsäureausscheidung*. Hunde und Kaninchen wurden auf konstante Diät gesetzt, und man injizierte ihnen 1—2 mal täglich subcutan Cocainchlorhydrat; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an NH_3 , Gesamt-N und Milchsäure, die Faeces auf ihren Gehalt an Gesamt-N und an Fett untersucht. Die Injektion von 0,01 g Cocainchlorhydrat pro kg Körpergewicht hatte keinen Einfluß auf den N-Stoffwechsel und die Ausnutzung des Fettes; bei Dosen von 0,02 g pro kg Körpergewicht war dagegen eine Verminderung der Eiweiß- und Fettausnutzung festzustellen. Die Milchsäureausscheidung war unter dem Einfluß des Cocains stets gesteigert; eine Erscheinung, die auf einer durch das Cocain bewirkten Steigerung der Muskelstätigkeit beruhen dürfte. (Journ. of Biol. Chem. 11. 235—52. April. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Nagamichi Shibata, *Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der Fettwanderung bei der Phosphorvergiftung mit Berücksichtigung der Herkunft des Fettes im Tierorganismus. Berichtigung*. Der in der unter obigem Titel veröffentlichten Mitteilung des Vfs. (vgl. S. 593) erwähnte Befund, daß die Ursache der Rk. des Lebertrans mit konz. H_2SO_4 (intensive Blaufärbung) auf dem Gehalt des Lebertrans an einem Lipochrom beruhe, ist bereits von E. SALKOWSKI gemacht worden (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 26. 568; C. 87. 1473). (Biochem. Ztschr. 39. 508. 30/3. Tokio. Med.-chem. Inst. der Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Wolff, *Über die Giftigkeit von Terpentinöl, Benzin etc.* Da es bei Verss. zur subcutanen Injektion mit Mäusen unmöglich war, direkt kleine Mengen unterhalb der tödlichen Dosis zu injizieren, wurden die Materialien mit Olivenöl verd. — Die Verss. ergaben, daß Injektionen mit *Terpentinöl* bei 0,12—0,17 g pro 10 g

Körpergewicht den Tod hervorriefen; bei ganz allmählicher Steigerung der Dosis trat indes eine z. T. recht erhebliche Gewöhnung ein. Die physiologische Wirkung des Terpentins öls scheint sehr von der aufgenommenen Sauerstoffmenge abzuhängen; sauerstoffreichere Öle wirkten meist schon bei 0,08—0,1 g pro 10 g tödlich. — *Kienöle* verhielten sich ähnlich, Grenzen 0,06—0,12. — Die enorme Giftigkeit des *Benzols* bestätigte sich; die tödliche Dosis von Handelsbenzolen, Xylolen etc. lag durchweg unter 0,05 g pro 10 g Körpergewicht. — Die Wirkung von *Benzinen* ist sehr verschieden; tödliche Dosis 0,05—0,10 g pro 10 g. Die Wirkung tritt bei Benzol und Benzin weit rascher ein als bei Terpentins öl; eine Gewöhnung ließ sich nicht beobachten. Z. T. scheint die Wirksamkeit der Benzine durch den Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen bedingt; ferner erscheint ihre Wirkung umso stärker, je niedriger der Kp. liegt. (Farbenztg. 17. 1495. 13/4. Berlin.)

HÖHN.

W. Arnold, *Das fette Öl der Samen des Mkongabaumes* (Balamites aegyptica, Cygophyllaceen). Das Öl besitzt äußerlich mit unseren gebräuchlicheren Speiseölen (Sesam-, bzgl. Mohnöl) Ähnlichkeit. Das reine wasserfreie Öl ist hellgelb u. besitzt nußähnlichen Geruch u. Geschmack; erstarrt leichter als Sesam- u. Mohnöl. Die Konstanten sind für:

	Öl	nicht-flücht. SS.		Öl	nicht-flücht. SS.
D. ¹⁵	0,9173	—	E. (im FINKENERSchen App.)	10,8°	—
Refraktion bei 40°	55,9	—	Sesamöl	negativ	—
VZ.	195,6	206,1	Cottonöl	negativ	—
REICHERT-MEISZLSche Zahl	0,55	—	BELLIER-KREISSche Rk. {schwach	positiv	—
POLENSKESche Zahl	0,40	0,50	Stearinsäuregehalt	2,4%	2,6%
Jodzahl	77,2	82,9	Unverseifbares	0,07%	—
Säuregrad	8,5	—			

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 391—92. 15/4. [11/3.] München. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Conrad Amberger, *Anormale Milch bei Euterentzündungen der Kühe*. Aus den wenigen diesbezüglichen Literaturangaben geht hervor, daß bei pathologisch veränderter Milch euterkranker Tiere gerade die beständigsten Anteile der Milch — fettfreie Trockensubstanz — den größten Schwankungen unterworfen sind (vgl. SEEL, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 21. 129; C. 1911. I. 997). Vf. hat in 2 verschiedenen Fällen (Einzelmilch einzelner Kühe) Gelegenheit gehabt, die Milch zweier euterkranker Kühe zu untersuchen, in dem einen Falle vom sichtbaren Beginne der Erkrankungen bis zur Heilung, im anderen Falle bis zur völligen Verödung des Euterviertels. Diese Unterss. haben bestätigt, daß gerade die beständigsten Milchbestandteile bei derartigen Erkrankungen am meisten verändert werden, und daß eine derartige Beeinflussung innerhalb weniger Tage, noch innerhalb der Stallprobenzeit, eintreten kann. In solchen Fällen wird die Beurteilung von Marktmilch auf Grund der Stallprobe besonders schwierig, u. es muß auf das gegenseitige Verhältnis, in dem die Milchbestandteile zueinander stehen, sowohl in der Marktmilch, wie in der Stallprobenmilch, zurückgegriffen werden. Dieses Verhältnis wird in ersterer dasselbe wie in letzterer sein, aber der Gehalt an Gesamttrockensubstanz in ersterer geringer als in letzterer, wenn die Milch künstlich gewässert war. Sind dagegen in der Marktmilch Einzelbestandteile, wie der Ge-

samt-N-Gehalt oder der Cl-Gehalt der Asche gegenüber der Stallprobenmilch in gleichen oder erhöhten Mengen vorhanden, dann kann von einem absichtlichen Verdünnen nicht die Rede sein, da hierdurch alle Bestandteile gleichmäßig erniedrigt werden. In solchem Falle wird die quantitative Best. aller Milchbestandteile meist die Veranlassung für die dünne Beschaffenheit der Milch ermitteln lassen. Ein einwandfreier Nachweis geringer Mengen zugesetzten W. (2—5%) ist zurzeit nicht zu erbringen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 369—79. 15/4. [20/2.] Erlangen. K. Unters.-Anst.) RÜHLE.

J. R. Rippetoe und N. Smith, *Resultat der Untersuchungen von 47 Olivenölproben*. Bei Olivenölen ist die Jodzahl die beste Reinheitsbest. Die U. S. P. hat als Grenze 80—88 vorgeschrieben. Aus den Unters. der Vf. ergibt sich, daß die unterste Grenze mit 80 viel zu hoch gesetzt ist. Gerade die besten Öle hatten Jodzahlen von 77,4—80. Außerdem wurden noch bestimmt D., VZ. und freie S. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Amer. Journ. Pharm. 84. 158—59. April. New York. Analyt. Abt. von SCHIEFFELIN & Co.) GRIMME.

Franz Bubanović, *Der Einfluß fettlöslicher Stoffe auf die Viscosität und Oberflächenspannung des Olivenöles*. Mittels eines empfindlichen Viscosimeters und unter Verwendung der Steighöhemethode wurde untersucht, ob Viscosität und Oberflächenspannung des Olivenöles durch Zusatz kleiner Mengen Chloroform, Äthylalkohol oder Campher beeinflußt werden. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 178—81. April. Groningen.) HENLE.

A. D. Greenlee, *Osmotische Tätigkeit im Hühnerei*. Frische Eier wurden verschieden lange Zeit hindurch verschiedenen hohen Temp. ausgesetzt, und es wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Eiweißes und des Eigelbs gesondert bestimmt. Die Bestst. lehren, daß infolge von osmotischen Prozessen H₂O aus dem Eiweiß in das Eigelb übertritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 539—45. April.) HENLE.

W. Petri, *Mosel-, Rhein- und Ahrmoste des Jahrganges 1911*. Untersucht wurden 779 Moselmoste, 57 Rheinmoste und 113 Ahrmoste; davon waren 118 Rotmoste (12 vom Rhein, 106 von der Ahr). Die Mostgewichte lagen meist zwischen 70 und 80° Öchsle. Mostgewichte unter 60° waren indes keine Seltenheit; besonders wurden niedere Mostgewichte angetroffen bei den besten Lagen (steile Berglagen, Schieferlagen), die infolge der Trockenheit von August bis September nicht genug Feuchtigkeit zu halten vermochten, wodurch die Weiterentw. der Trauben unmöglich gemacht wurde. Die S. lag im allgemeinen niedrig; die höchste S. betrug nur 15,3‰, gegen 23,3‰ im Vorjahre. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 384 bis 387. 15/4. [22/2.] Coblenz. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt.) RÜHLE.

A. v. Sigmund und M. Vuk, *Über den Nachweis der Verfälschung von Paprika*. Weitere Verss. (vgl. S. 369), die Verfälschung mit fremdem Öle, das an der Oberfläche der einzelnen Paprikateilchen haften wird, durch Abpressen des Paprika zwischen Fließpapier oder Schütteln mit W. nachzuweisen, schlugen fehl. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 23. 387—88. 15/4. [7/3.] Budapest. Lab. f. landw.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Ferdinand Flury, *Zur Chemie und Toxikologie der Ascariden*. Die biologische Stellung der Ascariden und ihre Bedeutung für die praktische Medizin wird auf chemisch-toxikologischem Wege und durch vergleichend physiologisch-chemische Studien zu lösen gesucht. Die hierzu verarbeiteten 30 kg Schweine- u. Pferdespulwürmer, *Ascaris lumbricoides* und *A. megalcephala* wurden teils in ihre chemischen Bestandteile zerlegt, teils unter verschiedenen gewählten Ernährungsbedingungen möglichst lange im Brutschrank am Leben gehalten und die Stoffwechselprodukte untersucht. Die chemische Zus. ergibt sich aus folgenden Zahlen: Trockensubstanz 15,0% der lebenden Tiere, hiervon Eiweißstoffe 54,25%, Purinbasen 0,46%, Fette u. Lipide 10,88%, Lecithin 0,72%, Kohlenhydrate u. Extraktstoffe 29,78%, Glykogen 24,40%, Mineralbestandteile 5,09%; vgl. hierzu ferner die Angaben des Originals über die Verteilung des Körpergewichtes, der Trockensubstanz und des Fettes, des Eiweißes, der anorganischen Bestandteile auf die einzelnen Organe (Hautmuskelschlauch, Leibeshöhlenflüssigkeit, Darmkanal, weibliche und männliche Geschlechtsorgane). Von den *anorganischen Bestandteilen der Ascariden* sind Na 1,104%, K 0,607%, Ca 0,404%, Mg 0,058%, Al 0,131%, Fe 0,019%, Cl 1,272%, PO_4 1,315%, SO_4 0,114%, SiO_2 0,029% der Trockensubstanz. Die *Eiweißsubstanzen der Ascariden* unterscheiden sich nicht in charakteristischer Weise vom Eiweiß höherer Tiere. Bei der Hydrolyse wurde hauptsächlich Leucin und Tyrosin, daneben noch Glykokoll, Valin, Asparaginsäure, sowie Arginin, Lysin u. Histidin erhalten. Kreatinin konnte nicht nachgewiesen werden. Die Cuticula der Ascariden besteht aus einem kohlenhydratfreien, schwefelreichen Albuminoid, das sich eng an die Keratine anreihet. Die *Kohlenhydrate der Ascariden* bestehen der Hauptmenge nach aus Glykogen, daneben finden sich noch Glucoproteide und Glucose.

Die deutlichsten Unterschiede in der Zus. von *Ascaris* und höheren Tieren ergeben sich aus den mit Ä. und Chlf. extrahierbaren Substanzen, dem „Gesamtfett“. Dieses besteht aus 65,03% Gesamtfettsäuren, 31,07% flüchtigen, 30,89% gesättigten, 34,14% ungesättigten Fettsäuren, 68,93% nicht flüchtigen Fettsubstanzen, 24,72% unverseifbarer fettähnlicher Substanz, 2,40% Glycerin, 6,61% Lecithin, 1,24% unbekanntem Lipiden. Säurezahl 25,10, Jodzahl 57,80, Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren 75,20%. Die unverseifbare Verb. wird als *Ascarylalkohol* bezeichnet. Sie ist weder Cholesterin, noch ein Cholesterinester, besitzt die Formel $C_{32}H_{64}O_4$, F. 83°. L. in A., Ä., Essigester, Chlf. und Eg. Die Kristalle — feinfaserige Würzchen — sind doppelbrechend mit Aggregatpolarisation. Mit KOH und Na-Alkohol bleibt die Substanz unverändert. Die Lsg. in Eg. gibt mit konz. H_2SO_4 gallertige Trübung und Braunrotfärbung. Beim Erhitzen über den F. entwickelt sich Acrolein. Das feinkristalline Br-Derivat schmilzt bei 89 bis 90° unter Zers. Von *Fettsäuren* wurden größere Mengen von Ölsäure, Stearinsäure und wenig Palmitinsäure isoliert. Die flüchtigen niederen Fettsäuren bestanden der Hauptmenge nach aus Valeriansäure und Buttersäure, in geringeren Mengen aus Acrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure. Daneben wurden wiederholt die flüchtigen *Aldehyde der niederen Fettsäuren* nachgewiesen. Unter den *Ausscheidungen der Ascariden* konnte nachgewiesen werden: H, CO_2 , H_2S , Mercaptane, Seifen, Aldehyde, Alkohole, freie Fettsäuren und deren Ester, Ammoniak, Amine, Biuretreaktion gebende Substanzen, Phosphate, Chloride. Die Ascariden sind reich an meist sehr wirksamen *Fermenten*. Von solchen wurde nachgewiesen: Eiweiß, Glykogen, Stärke, Rohrzucker, Traubenzucker, Fette zerlegende Fermente,

ein Aldehyde oxydierendes, ein Rohrzucker invertierendes, ein H_2O_2 spaltendes u. ein Guajacharz bläuendes Ferment.

Die pharmakologische Prüfung der Körperbestandteile und Ausscheidungen der Ascariden ergab nach mancher Richtung eine befriedigende Erklärung der durch die Ascariden bewirkten Schädigungen. Für die lokalen Reizungen (Hyperämie, Entzündung, Nekrose) und eigentümliche Überempfindlichkeitserscheinungen der Schleimhäute kommen in Betracht die flüchtigen Aldehyde der Fettsäuren, die freien flüchtigen Fettsäuren, Alkohole und Ester der Äthyl-, Butyl- u. Amylreihe. Andere Krankheitssymptome lassen sich durch die resorptiven Wrkgg. dieser Stoffe erklären. Die bei Ascaristrägern beobachteten nervösen Erscheinungen (Geistesstörungen, Halluzinationen, Delirien etc.), Reizsymptome und Krämpfe ergeben sich als Folgen der chronischen Vergiftung durch die intensiv wirkenden Aldehyde u. ihre Polymerisationsprodukte, die Alkohole, Ameisensäure, Acrylsäure, welche als Narkotica der Fettreihe, speziell mit den aus der Valeriansäure stammenden *Amylverbindungen* die charakteristischen Effekte auf das Zentralnervensystem ausüben.

Von N-haltigen Verb. wurden außer NH_3 und toxikologisch indifferenten Stoffen in den Ascariden ein *sepsinartig wirkendes Capillargift* und giftige Basen von atropin- u. coniinartiger Wrkg. nachgewiesen. Die giftigen Basen sind kochbeständig u. dialysierbar. Sie finden sich in der sauren u. alkal. Hg-Fällung der Ascaris-Leibeshöhlenflüssigkeit. Die bei Wurmkrankheit bestehenden Anämien finden ihre Erklärung in der fortdauernden Zufuhr hämolytisch wirkender Stoffe (Ölsäure, Acrylsäure). Zu den durch den normalen Stoffwechsel der Ascariden *intra vitam* im Darm gebildeten Prodd. können weitere durch Fäulnis und andersartige Zers. abgestorbener Tiere gebildete Gifte treten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 275—392. 26/3. Würzburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. H. Elliott und H. S. Raper, *Ein ungewöhnlicher Fall von Pentosurie*. Aus dem Harn einer 32jährigen russischen Jüdin ließ sich mittels Phenylhydrazins ein Osazon bereiten, welches aus 10%ig., etwas Pyridin enthaltendem A. in gelben Nadeln vom F. 163—164° krystallisierte, die Zus. $C_{17}H_{20}O_3N_4$ besaß u. möglicherweise das Osazon der *i-Ribose* darstellt. Mit Diphenylhydrazin lieferte der Harn keinen Nd. im Gegensatz zu den bisher untersuchten pentosehaltigen Harnen. (Journ. of Biol. Chem. 11. 211—15. April. University of Toronto.) HENLE.

Agrikulturchemie.

Arthur Felber, *Über die Düngefähigkeit des kieselsauren Kaliums im Phonolith*. Gegenüber GELDMACHER (S. 1244) wird darauf verwiesen, daß die Gründe für die Unbrauchbarkeit des Phonolithmehles als Düngemittel in der Schwerlöslichkeit seines Kalis liegen. Den Pflanzen muß Kali in einer Form zugeführt werden, in der es sofort aufgenommen und verarbeitet werden kann, anderenfalls würden die Kaliverb., die in jedem besseren Boden in ungeheurer Menge zugegen sind, und gegen die die üblichen jährlichen Düngungen verschwinden, vollauf genügen. Die SiO_2 , die den Pflanzen in vielen Fällen von Nutzen ist, steht meist in mehr als reichlichen Mengen zur Verfügung, u. es ist nicht nötig, sie zu kaufen. Nützlich könnte SiO_2 -Düngung außerdem nur werden, wenn die SiO_2 in leichtlöslicher Form geboten wird. Dies ist beim Phonolithmehl nicht der Fall, das kein *Kaliumsiliat* enthält, sondern komplizierte Doppelsilicate (Na- und K-Tonerdesilicate, die von den Pflanzen nicht verarbeitet werden können. Anders ist es mit dem Kaliwasserglas, das zum Teil in der Tabakkultur Süddeutschlands ver-

wendet wird, und deren K und SiO₂ von der Pflanze aufgenommen wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 765—66. 19/4. [2/3.]) RÜLLE.

F. W. Dafert und Kornauth, *Über die Verwendung von verdorbenem Mais in der Landwirtschaft und in ihren Gewerben*. Die Unterss. der Vf. sollten Aufklärung über den Wert der bisher für die Erkennung von verdorbenem Mais empfohlenen Verf. und über die B. giftiger Stoffe bei der Verschimmelung des Mais geben, soweit diese Umstände für die Landwirtschaft in Betracht kommen. Es zeigte sich, daß die sorgfältige Prüfung des äußeren Aussehens des Maises u. die Zählung der verdorbenen Körner die besten Anhaltspunkte für die Beurteilung des Maises bieten. Die chemische Analyse eignet sich bis jetzt nur wenig dazu. Das gleiche gilt für die biochemischen Verf., die sich entweder auf den Nachweis von phenolartigen Verb. gründen, die sich beim Verschimmelungsprozeß des Maises bilden, oder auf die Messung der katalytischen Eigenschaften des Maises, die beim Verschimmeln eine Zunahme erfahren. Die direkte Prüfung auf Verschimmelung ist zu zeitraubend, kann aber gelegentlich gute Dienste leisten. — Die Verss., giftige Stoffe aus dem Mais abzuscheiden, verliefen negativ. Ebenso wenig wirkte A., der aus verdorbenem Mais hergestellt war, giftig. Hiernach dürfte es schwierig sein, ein allgemeines Verbot oder eine erheblichere Beschränkung der Verwendung verdorbenen Maises in der Landwirtschaft und ihren Gewerben stichhaltig zu begründen. — In den Anmerkungen geben Vf. eine Übersicht über die Arbeiten, die sich auf die Ätiologie der Pellagra u. die event. Verursachung dieser Krankheit durch verdorbenen Mais beziehen. (Mitteilung der landwirtschaftl.-chem. Vers.-Stat. und der mit ihr vereinigten landwirtschaftl.-bakteriolog. Pflanzenschutzstation in Wien. 24 Seiten. Sep. v. Vf.) KEMPE.

C. von Eckenbrecher, *Ergebnisse der Aufbewahrung von Kartoffeln in Mieten und im Kühlhause*. Die Verss. wurden ausgeführt, um Kartoffelsorten ausfindig zu machen, welche eine besonders gute Haltbarkeit besitzen, und um die Bedingungen ihrer verschiedenen Lagerfestigkeit festzustellen. Die in Mieten aufbewahrten Kartoffeln zeigten fast alle eine Abnahme des prozentualen Stärkegehaltes, während die im Kühlhause gelagerten eine Zunahme oder doch wenigstens keine Abnahme zeigten. Die Abnahme des Stärkegehaltes während des Einmietens war bei Kartoffeln, die mit Chilisalpeter gedüngt waren, größer als bei ungedüngten. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1912. Ergänzungsheft 2. 3—14.) KEMPE.

W. Henneberg, *Über Atmung, Fäulnis, Selbsterhitzung und chemische Zusammensetzung der Kartoffeln unter verschiedenen Verhältnissen*. Die chemischen Unterss. ergaben folgendes: 1. Der Zuckergehalt scheint sich bei in Mieten lagernden Kartoffeln ungefähr mit der Mietentemp. zu ändern. Die zuckerreichen Kartoffeln neigen mehr zur Fäulnis als die zuckerarmen. Mit zunehmender Fäulnis nimmt der Zuckergehalt ab. Durch Wärme oder Kälte läßt sich der Zuckergehalt der Kartoffeln verringern, bezw. vergrößern. — Über den CO₂-Gehalt in den Mieten ergab sich, daß, je mehr CO₂ in den Mieten, um so mehr Zucker in den Knollen vorhanden ist. Der CO₂-Gehalt steigt mit der Temp. Er betrug im Maximum 6,8%. Über weitere Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1912. Ergänzungsheft 2. 15—33.) KEMPE.

J. F. Hoffmann und S. Sokolowski, *Ergebnisse der Untersuchung von Kartoffeln der Ernte 1909 und 1910*. Die Hauptergebnisse sind schon früher (HOFFMANN, Ztschr. f. Spiritusindustrie 1911. Ergänzungsheft S. 61; C. 1911. I. 1238) mitgeteilt worden. Die vorliegende Arbeit bringt die näheren Angaben hierzu. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1912. Ergänzungsheft 2. 34—53. Berlin.) KEMPE.

Analytische Chemie.

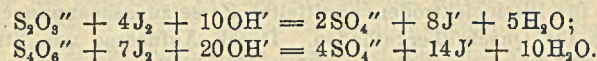
Paul Baumann, *Die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode im besonderen zur elektroanalytischen Trennung von Metallen.* (Vgl. BÖTTGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1824; C. 1909. II. 60; ALDERS u. STÄHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2685; C. 1909. II. 751.) Vf. erörtert zunächst die Anwendbarkeit der Quecksilberkathode und das verschiedene Verh. der Metalle bei der Ausführung elektrolytischer Trennungen. Die für Platinelektroden ermittelten Zersetzungsspannungen gelten nicht ohne weiteres für Quecksilberkathoden. Durch Aufnahme von Stromspannungskurven erhielt Vf. folgende annähernde Werte für die Zersetzungsspannung: HgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 weniger als 1 Volt; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, TlNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ca. 1,3 Volt; CdSO_4 , $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, ca. 1,8 Volt; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ca. 2,0 Volt; NiSO_4 , ZnSO_4 ca. 2,2 Volt; CoSO_4 , H_2SO_4 ca. 2,4 Volt; BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NaCl über 2,8 Volt. Hiermit stimmten die durch Gewichtszunahme bei Elektrolysierverss. gefundenen Zersetzungsspannungen annähernd überein.

Reinigung von Quecksilber und Äther. Vf. empfiehlt, das Hg durch Destillation aus gußeisernen Retorten im CO_2 -Strom zu reinigen; doch läßt es sich nicht ganz vermeiden, daß ein feiner Oxydstaub, der durch Filtrieren durch Leder oder Ausschütteln mit verd. HNO_3 zu entfernen war, mit übergerissen wird, da eine völlige Reinigung der Retorte von Rost Schwierigkeiten macht. Das gebrauchte Quecksilber wurde vor der Destillation nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 204) mit dem gleichen Volumen saurer Kaliumbichromatlg. (5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 10 ccn konz. H_2SO_4 auf 1 l) 2 Stdn. in der Schüttelmaschine ausgeschüttelt. Der Äther wurde über trockenem KOH aufbewahrt und nach Bedarf mittels Glühlampeneheizung abdestilliert. — Ferner beschreibt Vf. eine neue Form der *Quecksilberkathode*, eine *rotierende Anode*, sowie eine *elektrische Heizvorrichtung*, bei welcher die Wärme des in ein Glasrohr eingeschlossenen Heizdrahtes durch Paraffinöl übertragen wird (Chem.-Ztg. 35. 854; C. 1911. II. 818).

Weiter beschreibt Vf. eine Reihe von Verss., Metalle in der Quecksilberzelle nach dem Prinzip der begrenzten Abscheidungsspannung zu trennen. Bei Zimmer-temp. gelang die *elektrolytische Trennung von Quecksilber und Wismut, Quecksilber und Kupfer, Silber und Wismut*, bei ca. 70° die *Trennung von Kupfer und Antimon, Kupfer und Cadmium, Wismut und Cadmium*. Die *elektrolytische Trennung von Cadmium und Zink* gelangen dagegen (innerhalb 3 Stdn.) nicht. Die bei den Metalltrennungen benutzte Anordnung läßt sich auch an Stelle der HILDEBRANDSchen Zelle für die *Bestimmung der Halogene in neutraler Lösung* benutzen, indem man den Elektrolyten durch Zusatz eines Metallsalzes wie CdSO_4 oder NiSO_4 dauernd neutral hält, so daß sich an Stelle des Alkalis eine äquivalente Menge Cd, bezw. Ni abscheidet. — Es erwies sich als ausreichend, statt der Kathodenpotentiale die Klemmenspannung konstant zu halten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 315—50. 2S/3. [16/1.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

E. Abel, *Über das Verhalten von Jod zu Thiosulfat und Tetrathionat in alkalischer Lösung.* Der Vf. wollte in Gemeinschaft mit G. Baum in einem infolge Einw. eines Oxydationsmittels (H_2O_2) in oxydierender Umwandlung begriffenen Reaktionsgemisch von Thiosulfat und seinen Oxydationsprodd. (Tetrathionat und Sulfat) den augenblicklichen Stand seines stöchiometrischen Reduktionswertes zeitlich verfolgen. Es mußte dazu eine Titrationsmethode mit Hilfe eines Oxydationsmittels ausfindig gemacht werden, welches Tetrathionat — Thiosulfat konnte allenfalls vorher durch Jod umgewandelt werden — glatt und schnell zu Sulfat zu oxy-

dieren vermag. Eine solche Möglichkeit fand sich in der Titration von Thiosulfat und Tetrathionat mittels Jod und Alkali (vgl. TOPF, Ztschr. f. anal. Ch. 26. 137. 277; C. 87. 870); die Folgerungen von TOPF werden von BATEY (The Analyst 36. 132; C. 1911. I. 1555) unter fast übereinstimmender Argumentation neuerdings gezogen. — Die angestellten Versuche zeigen, daß sich sowohl Thiosulfat, als Tetrathionat in alkal. Lsg. mit überschüssigem Jod u. Rücktitration nach erfolgter Ansäuerung sehr exakt titrieren lassen, u. zwar unter quantitativer Oxydation sowohl des Thiosulfats, als des Tetrathionats zu Sulfat nach den Bruttogleichungen:



Die zur quantitativen Umsetzung erforderliche Zeitdauer kann durch erhöhte OH'-Konzentration gekürzt werden. In der Praxis der alkal. Jodtitration ist stets mit erheblichem Jodüberschuß zu arbeiten. — Der Mechanismus der alkal. Jodoxydation von Thiosulfat und von Tetrathionat dürfte ein wesentlich verschiedener sein; denn die Thiosulfatoxydation verläuft keineswegs über die Tetrathionatstufe. Liegt nur Thiosulfat vor u. soll dieses alkal.-jodometrisch titriert werden, so empfiehlt es sich, den Jodzusatz dem Alkalizusatz folgen zu lassen, um die verzögernde, intermediäre B. der Zwischenstufe Tetrathionat zu vermeiden.

Das Verhalten des Jods zu Thiosulfat bildet einen Beleg zu dem von SKRABAL (S. 472) aufgestellten Reguliergesetz. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 395—406. 28/3. [13/2.] Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule u. des Volksheims Wien.) BLOCH.

Albert Bruno und P. Turquand d'Auzay, *Über die Bestimmung der Sulfate in Lösung durch die physiko-chemische Volumetrie*. Verf. haben das von DUTOIT und DUBOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 134; C. 1908. II. 912) ausgearbeitete Verf. zur Best. der Sulfate im Wein bei einer größeren Anzahl französischer Weine mit der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methode verglichen und in 75% der Fälle keine Übereinstimmung in den Resultaten erhalten. Infolgedessen studierten Vf. in der gleichen Weise bekannte Lsgg. von H_2SO_4 , K_2SO_4 , KHSO_4 , Kaliumditartrat, Weinsäure und Äpfelsäure teils für sich, teils in Gemischen, wobei sie folgendes beobachteten. Während das Ditartrat in einfacher Lsg. eine ausschließlich ansteigende Kurve liefert, bilden Wein- und Äpfelsäure unter den gleichen Bedingungen eine solche, welche zunächst abwärts gerichtet ist und ein Minimum zeigt, das mit der Natur und Menge der vorhandenen S. schwankt und natürlich nicht mit einer Fällung von BaSO_4 korrespondiert. Andererseits lassen sich die verschiedenen Fälle, in denen eine Fällung von BaSO_4 eintritt, wie folgt gruppieren. — 1. Die Kurve zeigt kein Minimum. Dies ist der Fall bei einer einfachen Lsg. von K_2SO_4 , wo der Endpunkt der Fällung durch den Schnittpunkt von zwei aufsteigenden Geraden markiert ist. — 2. Die Kurve zeigt ein Minimum. Dies findet in allen anderen, hier in Frage kommenden Fällen statt. Man unterscheidet:

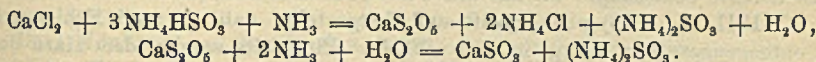
I. Das Minimum entspricht wirklich und ausschließlich der vollständigen Fällung. Dies trifft zu bei H_2SO_4 in reiner Lsg. und bei H_2SO_4 in Ggw. von Ditartrat. Die Kurve besteht hier aus drei Geraden, von denen die erste absteigt. — II. Das Minimum entspricht niemals dem Endpunkt der Fällung. Dies ist der Fall bei KHSO_4 in einfacher Lsg. und bei H_2SO_4 in Ggw. von Wein- oder Äpfelsäure. Im ersteren Falle korrespondiert das Minimum mit der Fällung der Hälfte der gel. H_2SO_4 , im letzteren Falle liegt das Minimum stets hinter dieser Fällung. — III. Das Minimum kann endlich auch mit der vollständigen Fällung in dem Falle des K_2SO_4 , KHSO_4 , Ditartrats, der Wein- oder Äpfelsäure zusammenfallen, doch ist dies nur ein rein zufälliges Zusammentreffen.

Die gleichen Folgerungen treffen auch für Fl. zu, die 8—10 Volum-% A. enthalten. — Die beim Wein obwaltenden Verhältnisse sind die unter III. bezeichneten. — In 80% der Fälle wurden bei den Best. nach den beiden Methoden Abweichungen über 2 cg K_2SO_4 pro l gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 984—86. [15/4.]*)

DÜSTERBEHN.

Monthulé, Bestimmung der Halogene in einigen organischen Verbindungen. Läßt man Zn in ausreichender Menge auf ein Chlorat in Ggw. von HNO_3 und überschüssigem $AgNO_3$ einwirken, so wird das Chlorat vollständig zu Chlorid reduziert und als $AgCl$ gefällt. In analoger Weise läßt sich das Halogen in einigen organischen Verb., wie Jodtannin, Brompepton etc., bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der betreffenden Substanz auf, gibt titrierte $AgNO_3$ -Lsg., HNO_3 und reines Zn hinzu, füllt die Fl., sobald das Zn gel. ist, auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige $AgNO_3$ in bekannter Weise. (Ann. chim. analyt. appl. 17. 133. 15/4.) DÜSTERBEHN.

E. C. Carron, Bestimmung des Kalkes in Gegenwart von Magnesia. Das Verf. beruht auf der B. von neutralem, in ammoniakalischer Fl. unl. Calciumsulfid, welches als $CaSO_4$ zur Wägung gebracht wird. — Die Lsg. des $CaCl_2$ und $MgCl_2$, welche eine gewisse Menge von NH_4Cl und NH_3 enthalten kann, konzentriert man bis auf 60—80 cem, neutralisiert sie ev. teilweise durch einige Tropfen verd. HCl — die Rk. muß schwach alkal. bleiben —, gibt 20 cem reine Ammoniumdisulfid- oder Fe- und Ca-freie Natriumdisulfidlsg. hinzu und erhitzt auf 90° . Nach einigen Augenblicken erscheint ein kristallinischer Nd.; man setzt jetzt 20 cem NH_3 von 22° Bé hinzu, läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit h., schwach ammoniakalischem W. aus, trocknet ihn bei 100° , benetzt das Filter mit einer gesättigten, schwefelsauren Ammoniumsulfatlsg., trocknet und verascht. Die Methode ist in Ggw. von Zn, Ni und Co anwendbar. Die Rk. vollzieht sich wie folgt:



Die Magnesia kann in dem Filtrat nach vorheriger Entfernung der SO_2 in üblicher Weise bestimmt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 127—29. 15/4.) DÜSTERBEHN.

E. Crato, Über die Bestimmung des Bleis in Verzinnungen als Bleichlorid. Die Verzinnung (mindestens 1 g) wird in 20 cem 25%iger HCl unter Zusatz von etwas HNO_3 und Ersatz der verdampfenden HCl auf dem Wasserbade gel., nach dem Erkalten mit 60 cem 95—96%ig. Spiritus versetzt und bedeckt in den Eisschrank gestellt. Haben sich in der Kälte in 20—24 Stdn. keine oder nur einzelne, in der Regel nadelförmige Krystalle von $PbCl_2$ ausgeschieden, so enthält die Verzinnung sicher weniger als 1% Pb und ist nicht zu beanstanden. Andernfalls läßt man noch 1—2 Tage im Eisschrank stehen. Die Krystalle werden abfiltriert, mit 96%igem A. ausgewaschen, wozu nicht mehr als 40 cem des Spiritus gebraucht werden sollen, mit siedendem Wasser in ein Becherglas gebracht und die Lsg. wird sd. heiß durch das erste Filter in eine Platinschale filtriert. Man dampft ein, trocknet 1 Stde. im Luftbad bei 90 — 100° und wägt. Zum Fällen des $PbCl_2$ eignet sich 96%iger Spiritus besser als Ä., weil sich $PbCl_2$ aus ersterem in prächtigen Krystallen, aus Ä. in amorphen MM. ausscheidet. Bei Verss. mit 0,01 oder 0,02 g Pb ohne irgendwelchen Zusatz dauert das allenfalls noch in Betracht kommende Ausfallen von 0,008 oder 0,017 g Pb, bzw. der entsprechenden Chloridmenge wenigstens 8 Tage, Kälte beschleunigt die Fällung, im ganzen fallen aber die Verss. nicht befriedigend aus. Wesentlich günstiger gestalten sich die Er-

gebnisse, sobald dem 0,01, bzw. 0,02 g Pb 1 g Sn zugefügt, das Verf. also genau der Praxis angepaßt wird. In der Kälte erhält man bei Ggw. von 1 g Sn von 0,01 g Pb rd. 0,009 g, von 0,02 g Pb 0,019 g u. von 0,1 g Pb 0,099 g wieder. Nicht zu große Mengen Fe, Zn u. Cu stören das Verf. nicht, Sb fällt teilweise mit aus, Bi dagegen beeinträchtigt die quantit. Fällung des Pb; letztere beiden Metalle kommen aber für Verzinnungen nicht in Betracht. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens 1912. Heft 52; Arb. a. d. hygien.-chem. Untersuchungsstellen. V. Tl. 72—78. April. Hyg.-chem. Unters.-Stelle d. XV. Armeekorps.)

PROSKAUER.

Otto Folin und A. B. Macallum, *Über die blaue Farbreaktion der Phosphorwolframsäure mit Harnsäure und anderen Substanzen*. Nicht nur mit Harnsäure, sondern auch mit Phenol, Tyrosin, Gerbsäure, Thymol, Orcin, Resorcin, Vanillin und Phloroglucin gibt Phosphorwolframsäure bei Ggw. von gesättigter Sodalg. eine blaue Färbung. Die Rk. scheint für aromatische Verb., welche eine OH-Gruppe in p-Stellung enthalten, charakteristisch zu sein. Übrigens scheint die Rk. nicht der Phosphorwolframsäure selbst, sondern einer Verunreinigung derselben zuzukommen. (Journ. of Biol. Chem. 11. 265—66. April. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)

HENLE.

R. C. Collison, *Bestimmung von Lecithin*. Vergleichende Verss. betreffend die Best. von Lecithin in Leber- und Gehirnschubstanz haben ergeben, daß es genügt, die Extraktion mit wasserfreiem A. und Ä. vorzunehmen und den P-Gehalt dieses Extrakts zu bestimmen. Eindampfen des Extrakts, Wiederauflösen des Rückstands in Ä. und Filtrieren ist überflüssig. (Journ. of Biol. Chem. 11. 217—20. April. Wooster, Ohio.)

HENLE.

H. Caron, *Bemerkungen zu einem Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure durch titrierte Jodlösung*. Vf. hat das Verf. von PIZZORNO (Boll. Chim. Farm. 50. 237; C. 1911. II. 1066) nachgeprüft und festgestellt, daß es zwei Fehlerquellen von entgegengesetzter Wrkg. in sich schließt. Einerseits werden dem Harn durch die Tierkohle Harnsäure und andere oxydierbare Substanzen entzogen, andererseits nimmt der Jodverbrauch mit der Einwirkungszeit der Jodlg. zu. In gewissen Fällen kann also eine Kompensation der beiden Fehler erfolgen, und das Resultat zufällig ein richtiges sein. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 123—27. 15/4.) DÜSTERBEEN.

O. Biernath, *Über den Nachweis von Benzoesäure in Nahrungsmitteln*. Die Rk. von A. JONESCU (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 523; C. 1909. II. 312) mit einem Tropfen 1%iger Fe_2Cl_6 -Lsg. und drei und mehr Tropfen 1%igem H_2O_2 ist sehr empfindlich; mit ihr läßt sich die Ggw. von 0,001 g Benzoesäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe der Dest. innerhalb $\frac{1}{4}$ Std. nachweisen. Dem Eintreten der Rk. sind Mineralsäuren, flüchtige Fettsäuren und sonstige flüchtige SS., ferner A. besonders hinderlich. Ist bei der Dest. von benzoesäurehaltigem Material die Rk. im Destillat nicht innerhalb $\frac{1}{4}$ Std. eingetreten, so kann man nach weiteren Nachdestillationen mit dem Rückstand der Dest. den Nachweis der S. innerhalb $\frac{1}{4}$ Viertelstunde in den ersten vier Nachdestillaten erbringen. Das Verf. ist sehr einfach, läßt sich schnell ausführen und erfordert wenig Untersuchungsmaterial.

Die völlige Zerstörung der Salicylsäure neben Benzoesäure läßt sich in den Destillaten des mit 20 ccm W. und 0,5 ccm H_2SO_4 der Dest. unterworfenen Untersuchungsmaterials durch alk. KMnO_4 -Lsg., wie auch von anderer Seite nachgewiesen, bewerkstelligen. Die endgültige Gewinnung der Benzoesäure wird durch Dest. des KMnO_4 -haltigen Rückstandes nach Zerstörung der Salicylsäure u. die Kennzeichnung der Benzoesäure im zugehörigen Destillat mittels der Rk. von JONESCU ausgeführt.

(Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militärsanitätswesens 1912. Heft 25; Arbh. a. d. hygien.-chem. Untersuchungsstellen. V. Tl. 59—71. April. Hyg.-chem. Unters.-Stelle d. VII. Armeekorps.)
PROSKAUER.

T. Brailsford Robertson, *Über die Brechungsindices von Lösungen gewisser Proteine. VI. Die Proteine des Ochsen-serums; eine neue optische Methode zur Bestimmung des Gehalts von Ochsen-serum an den verschiedenen Proteinen.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 9. 181; C. 1911. II. 217.) Für die durch die Auflösung von 1 g Protein bewirkte Änderung a des Brechungsindex eines Lösungsmittels wurde derselbe Wert gefunden, gleichgültig ob die Proteine in dem nativen Serum gel. waren, oder ob sie durch A. ausgefällt, mit A. und Ä. gewaschen, getrocknet und in $\frac{1}{100}$ -n. KOH gelöst wurden. Von der Verdünnung erwies sich der Wert von a gleichfalls als unabhängig; auch wurde er durch Ansäuern des Serums nicht geändert. Für die Proteine des Ochsen-serums beträgt der Wert von a 0,00195. — Die Brechkraft der gemischten Proteine des Ochsen-serums setzt sich aus den Werten für die Brechkraft der im Serum enthaltenen einzelnen Proteine additiv zusammen. — Für refraktometrische Zwecke kann man die Nichtproteine des Serums als eine $\frac{1}{6}$ -M. NaCl-Lsg. betrachten. — Der Wert von a für die in $\frac{3}{8}$ -gesättigten oder in noch schwächeren NH_4 -Sulfatlsgg. gel. Albumine des Ochsen-serums ist identisch mit dem Wert für Lsgg. in destilliertem W. u. beträgt 0,00177.

Auf Grund der Entdeckung, daß die Brechkraft der gemischten Serumproteine sich aus den Brechungsindices der Einzelbestandteile additiv zusammensetzt, hat Vf. die von REISS angegebene refraktometrische Methode zur Best. von Proteinen in der Weise abgeändert, daß sie gestattet, die einzelnen bisher im Blutsrum mit Sicherheit nachgewiesenen Proteine gesondert zu bestimmen. — Die refraktometrische Best. des Gehalts des Ochsen-serums an den verschiedenen Proteinen ergab 2,34% l. Globuline, 0,76% unl. Globuline, 5,4% Gesamtalbumine. (Journ. of Biol. Chem. 11. 179—200. April. University of California.) HENLE.

Carl Neuberg und Sumio Saneyoshi, *Erkennung kleiner Mengen von Disacchariden.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 559—69. Mai. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule. — C. 1911. II. 1608.) BUSCH.

Carl Neuberg und Sumio Saneyoshi, *Erkennung kleiner Mengen von Glucuronsäure.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 570—73. Mai. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule. — C. 1911. II. 1609.) BUSCH.

W. Fahrion, *Fettanalyse und Fettchemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1911. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 870—82. 3/5. [17/2.]) BLOCH.

W. Arnold, *Fehlerquellen bei der Bestimmung der Polenskeschen Zahl (von Fetten).* Wenn bei der Ausführung des POLENSKESCHEN Verf. öfter unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden, so liegt dies ausnahmslos an Fehlern in der technischen Ausführung (vgl. BIERNATH, S. 934). Vf. bespricht deshalb eingehend die Fehlerquellen des Verf. u. gibt Anweisung für die richtige Ausführung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 23. 389—91. 15/4. [11/3.] München. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Fr. N. Schulz, *Reduktionsvermögen des normalen Harns.* Normaler Harn vermag so viel Kupferoxydhydrat, als man aus 5—10 Tropfen konz. Kupfersulfatlsg. bekommt, in Lsg. zu halten, wenn man zuerst CuSO_4 u. dann erst NaOH zufügt. Da Lsgg. von Kreatinin, das durch Einw. von NaOH leicht in Kreatin übergeht, ein ähnliches Verhalten, Lsgg. von Kreatin diese Rk. nicht zeigen, so ist die Er-

scheidung dadurch erklärt. Da nun Kreatin und Kreatinin einerseits, Harnsäure andererseits als Reduktionsmittel für Cu^{++} im Harn in Betracht kommen, so kann ein normaler Harn leicht eine starke Abscheidung von Cu_2O geben. Bringt man jedoch die Reagenzien bei der TROMMERSCHEN Probe in der richtigen Reihenfolge zur Anwendung, so kann eine solche Abscheidung nicht stattfinden. Vf. warnt daher ausdrücklich vor dieser Abweichung von der Vorschrift. (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 121—128. 11/3. [25/1.] Jena. Chem. Abtlg. d. physiol. Inst.) FÖRSTER.

H. Steenbock, *Quantitative Bestimmung von Benzoesäure, Hippursäure und Phenacetursäure im Harn*. Zur Best. von Hippursäure kocht man 100 ccm Harn 2 Stdn. lang mit 10 g NaOH und 25 ccm H_2O_2 , wodurch die im Harn enthaltene Hippursäure zu Benzoesäure verseift und die im Harn vorkommenden Farbstoffe oxydiert werden. Man säuert mit H_2SO_4 an, fügt etwas Bromwasser hinzu, füllt auf 200 ccm auf, filtriert, schüttelt 50 ccm des Filtrats mit Ä. aus, verdampft den Ä., sublimiert die zurückbleibende Benzoesäure u. wägt das Sublimat. Will man auch die im Harn enthaltene Phenacetursäure bestimmen, so verfährt man ebenso, titriert aber zuletzt noch mit $\frac{1}{20}$ -n. NaOH; ein Vergleich des Trockengewichts mit dem Ergebnis der Titration lehrt, wieviel Benzoesäure und wieviel aus Phenacetursäure entstandene Phenyllessigsäure in dem trockenen Sublimationsprod. enthalten war. (Journ. of Biol. Chem. 11. 201—9. April. University of Wisconsin.) HENLE.

Otto Folin und Fred F. Flanders, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Hippursäure im Harn*. Man vermischt 100 ccm Harn mit 10 ccm 5%ig. NaOH u. dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, wodurch die im Harn enthaltene Hippursäure in Benzoesäure umgewandelt wird. Man bringt den Rückstand mittels 25 ccm W. und 25 ccm konz. HNO_3 in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, kocht zwecks Zerstörung der im Harn enthaltenen Farbstoffe und ähnlicher Substanzen $4\frac{1}{2}$ Stdn. lang unter Zusatz von 0,2 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, bringt den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter, sättigt mit NH_4 -Sulfat, schüttelt mit Chlf. aus, wäscht die vereinigten Chlf.-Auszüge durch einmaliges Ausschütteln mit einer gesättigten, etwas HCl enthaltenden NaCl-Lsg. u. titriert die in der Chloroformlsg. enthaltene Benzoesäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Äthylat und Phenolphthalein. (Journ. of Biol. Chem. 11. 257—63. April. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

H. Wolf, *Untersuchung und Begutachtung von Terpentinöl*. Die Best. der Farbe von Terpentinöl erfolgt besser als mit dem Lovibondcolorimeter durch Vergleich mit Lsgg. von J, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc. Die völlige Ausscheidung der mit Oxydation verbundenen Polymerisation durch H_2SO_4 aus dem Analysengang ist unzweckmäßig (vgl. MARCUSSON, Chem.-Ztg. 84. 285; C. 1910. I. 1650); die Prüfung mit H_2SO_4 ist vielmehr stets durchzuführen, da sonst leicht Zusätze von Rückständen aus der Terpentinölindustrie übersehen werden. — Im Handel finden sich Prodd., die bei der Fraktionierung des Terpentinöls zwecks Anreicherung der Hauptfraktion an Pinen durch Mischung von Vor- und Nachlauf hergestellt werden und bei der Zumischung zu Terpentinöl schwer nachweisbar sind. Einerseits geht der größere Teil des Rückstandöles in Mischung mit Terpentinöl früher über als für sich, andererseits scheidet sich mit konz. und rauchender H_2SO_4 bedeutend mehr aus den Gemischen ab, als nach der Menge des Rückstandöles zu erwarten war. Offenbar ist die Wirkung der H_2SO_4 bei Ggw. größerer Mengen hochsd. Terpentinölbestandteile weniger intensiv. Auch reine Terpentinöle weisen schon bei ganz geringer, natürlicher Vermehrung dieser Bestandteile vereinzelt eine größere Abscheidung auf als die Norm von 2—4%.

Da eine erhöhte Abscheidung mit H_2SO_4 auch bei reinen Terpentinölen ein-

tritt, sobald die Verharzung merklich fortgeschritten ist, ist es nicht möglich, mit der erhöhten Abscheidung (bei Ausschluß von Benzin) ohne weiteres auf den Zusatz von Destillationsrückständen zu schließen. — Ist der Abdampfrückstand nur unmerklich erhöht, während die Abscheidung mit rauchender H_2SO_4 eine merkliche Erhöhung zeigt, so spricht dies für einen stattgehabten Zusatz von Abfallprodd. zum Terpentinöl, während man bei einer stärkeren Verharzung ein Unterscheidungsmerkmal für die beiden Fälle überhaupt nicht hat. — Ein Abdampfrückstand von 1% macht sich in der Trockenzeit schon unangenehm bemerkbar; steigt er auf 2—3%, so ist das Terpentinöl für viele Zwecke der Lack- und Farbenindustrie unbrauchbar. (Farbenztg. 17. 1492—93. 13/4. Berlin.) HÖHN.

Hans Wolff, Über Benzinbestimmung im Terpentinöl. Die mit Salpetersäure in Lsg. gebenden Anteile sind, entgegen HERZFELD (Chem.-Ztg. 34. 846; C. 1910. I. 846) doch cyclische KW-stoffe, da sie sich bei geeignetem Verf., nämlich bei ganz langsamer Einw. von naszierendem H in der Wärme, als reduzierbar erweisen. — Eine Prüfung von Xylolproben ergab, daß man unter Umständen mit konz. H_2SO_4 allein das Xylol in Lsg. bringen kann. Schüttelt man reines m-Xylol unter guter Kühlung mit H_2SO_4 2—3 mal durch, so scheidet es sich zunächst vollständig oder fast vollständig wieder ab; erst bei längerem Schütteln tritt die Rk. ein, namentlich wenn man nicht genügend kühlt. Hieraus erklären sich die verschiedenen Resultate von MARCUSSON u. HERZFELD bei der Prüfung xylolhaltiger Terpentinöle. — Infolge dieser Unsicherheit dürfte die Benzolbest. nach HERZFELD nur für den qualitativen Nachweis Wert haben und auch nur dann, wenn sie positiv ausfällt und mit den übrigen Konstanten (Siedeverhältnis, Bromzahl etc.) übereinstimmt. Besser ist die Abscheidung des Benzins bzw. der Paraffinkohlenwasserstoffe durch konz. und rauchende H_2SO_4 zu verwerten, besonders wenn man nach URZ die Refraktion des abgeschiedenen Restes bestimmt. — Bei genauen Bestst. des Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffgehalts ist das MARCUSSONsche Verf. vorzuziehen. — Handelt es sich um die Unters. eines stark verharzten Öles, so empfiehlt es sich, bei einer starken Abscheidung mit konz. H_2SO_4 , auch bei negativem Ausfall der Prüfung nach MARCUSSON die Abscheidung mit konz. H_2SO_4 noch einmal nach der MARCUSSONschen Methode zu unters. (Farbenztg. 17. 1553—54. 20/4. Berlin. Lab. v. HERZFELD.) HÖHN.

E. Amort u. W. Rothe, Über Wertbestimmung in Fluidextrakten, insbesondere im Condurangofluidextrakt. Die Best. der D. und des Trockenrückstandes allein geben noch keine Gewähr für die „ordnungsmäßige Beschaffenheit u. Güte“ eines Extraktes. Vf. haben versucht, Wertbest. von Fluidextrakten unter Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes auszuführen, dem zufolge sich ein in zwei miteinander nicht mischbaren Fl. l. Körper beim Schütteln bis zur Konstanz derartig verteilt, daß sich Lsgg. von gleichem Sättigungsgrade bilden. Die Ausschüttelung des Condurangofluidextraktes mit den im bestimmten Verhältnis angewandten Fl. ergibt Werte, die ein Urteil über die richtige Herst. des Extraktes unter Verwendung des vorschriftsmäßigen Materials zulassen. Ausgeschüttelt wurde mit Ä., Chlf., Essigester, Amylalkohol, Isobutylalkohol u. Phenol. Auch die von Vf. eingehend beschriebene Methode der Gerbsäurefällung und die Best. des N in dieser können einen Anhalt dafür geben, ob das Extrakt als vollwertig anzusehen ist. Diese Werte in Verb. mit der Best. des Trockenrückstandes eignen sich daher als Prüfungsverf. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens 1912. Heft 52; Arb. a. d. hygien.-chem. Untersuchungsstellen. V. Tl. 37—58. April. Magdeburg. Hyg.-chem. Unters.-Stelle d. IV. Armeekorps.) PROSKAUER.

A. Gwiggner, *Zur Teerbestimmung im Generatorgase*. Zur Teerbest. unmittelbar hinter dem Generator wird das Gas durch ein mit Schlackenwolle gefülltes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, durch ein mit Eiswasser gekühltes Rohr und ein ebenfalls gekühltes graduiertes Kondensrohr zur Verdichtung der leichten Teeröle, sowie durch zwei Chlorcalciumröhrchen gesaugt. Die Teerausbeute fällt um 15 bis 20% höher aus als bei anderen Bestimmungsarten; die Wassergehaltsermittlung wird nicht durch ölige Kondensate gestört. (Chem.-Ztg. 36. 461—62. 25/4. Wien.)

JUNG.

Technische Chemie.

Zart, *Lebens- und Entwicklungsbedingungen der chemischen Industrie*. Vortrag über dieses Thema. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 801—8. 26/4. [31/1.]) BLOCH.

E. Hartmann, *Turn- und Kammersystem*. Vergleich der beiden Systeme zur *Herst. von Schwefelsäure*, insbesondere Hervorhebung der Vorzüge des OPL'schen Turmsystems, zugleich Erwiderung an TH. MEYER (S. 1059). (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 817—19. 26/4. [26/2.] Wiesbaden.) BLOCH.

J. W. Leather und Jatindra Nath Mukerji, *Die indische Salpeterindustrie*. Nach Besprechung der in Indien zur Extraktion der Salpetererde und Raffination des Salpeters verwendeten Methoden beschreiben die Vff. einen neuen *App. zur Läuterung des rohen Salpeters*. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 116—18. 15/3. 136—40. 1/4. Pusa. Indien. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) HÖHN.

H. Strunk, *Über die Ursache der Fleckenbildung auf geschwärztem Aluminiumkochgeschirr*. Ein Aluminiumkochgeschirr hatte auf den geschwärzten Flächen kleine weiße Ausscheidungen und sich rauh anfühlende Flecken gezeigt. Die Analyse des Aluminium zeigte die Ggw. von 0,605% Fe, 0,304% Si, 0,02% Cu und 0,09% Ca; Mn war nicht nachweisbar. Es handelte sich also um durchaus einwandfreies Metall. Die Ausscheidungen enthielten 0,18% Si und 58,05% Al (auf 100 Tle. Al berechnet betrug der Gehalt an Si demnach 0,318%), demnach nicht mehr Si als das gesunde Metall. Eine nähere Beziehung zwischen Si und den Ausscheidungen dürfte deshalb auch nicht anzunehmen sein. — Das vom Kriegsministerium vorgeschriebene Verf. zur Herst. des schwarzgefärbten Überzuges besteht zunächst in einer Vorbeizung mit 80% ig. H_2SO_4 , darauf Behandeln mit einer Mischung von 1 l reinem Spiritus, 100 g $SbCl_3$, 200 g HCl und 50 g MnO , schließlich Schwärzung mit einer Schwarzbeize (Spiritus, Anilinfarbe, Schellack). Die von dem Kochgeschirr entnommene Schwärzungsschicht enthielt Chloride und Sulfate. Die Verss. bestätigten, daß die Zersetzungserscheinungen durch Stoffe verursacht werden, die durch das Schwärzungsverf. auf die Oberfläche des Metalls gelangen. Die Einw. dieser Stoffe kann jedoch erst beginnen, wenn die Luft des Aufbewahrungsraumes einen hohen Feuchtigkeitsgehalt angenommen hat. Die Aluminiumkochgeschirre müssen möglichst trocken aufbewahrt werden. Es handelt sich dabei um außerordentlich kleine Mengen von Salzen, die unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit das Al in $Al_2(OH)_6$ überführen. Solche Salze können schon durch den Staub auf das Metall gelangen und dort Umsetzungen verursachen. Vor allem aber muß die Berührung des Al mit Salzlgg., so lange die Kochgeschirre nicht in ständigen Gebrauch genommen sind, vermieden werden. Um die Einw. von Staub und Feuchtigkeit zu verhindern, kann auch das von HEYN und BAUER vorgeschlagene Einfetten der Geräte mit Vaseline gute Dienste leisten. Wünschenswert ist eine Änderung des Schwärzungsverf., besonders Vermeidung von HCl und

H₂SO₄ und deren Salze. (Veröffentl. a. d. Gebiete des Militär-Sanitätswesens 1912. Heft 52; Arbb. a. d. hygien.-chem. Untersuchungsstellen V. Tl. 14—25. April. Berlin. Hyg. Med. Unters.-Amt bei der Kaiser Wilhelms-Akad.) PROSKAUER.

Sir William Crookes, *Über das Entglasen von Quarzglas*. JACQUEROD und PERROT haben beobachtet, daß Quarzglas schon bei schwacher Rotglut für H und He durchlässig ist. Etwas Ähnliches wurde nun auch für Luft festgestellt. Ein evakuiertes Quarzglaskölbchen wurde 20 Stdn. auf 1300° erhitzt, wodurch Entglasung eintrat, und das Quarzglas weiß und durchscheinend wurde. Beim Öffnen unter Quecksilber zeigte sich, daß Luft eingedrungen war, in einem Falle 7,79% des Inhaltes des Kölbchens. Bei einem zweiten Vers. drangen sogar 46,58% Luft durch den entglasten Teil ein, während ein analog behandeltes Glaskölbchen luftfrei geblieben war. Die Veränderungen des Quarzglases werden durch Mikrographien wiedergegeben. Eine ganz ähnliche Entglasung des Quarzglases hat Vf. schon früher beobachtet, als er etwas Radiumbromid auf einer Quarzglasplatte auf 100° erhitzte. In der Kälte scheinen Radiumpräparate selbst bei mehrjähriger Einw. keine Entglasung hervorzurufen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 406—8. 25/4. [15/2. 7/3.*]) MEYER.

Bernhard Osann, *Reduktion und Kohlung im Hochofen, im Zusammenhange mit Hochofenstörungen und auf Grund von Schmelzversuchen erläutert*. (Hochofenkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Vf. gibt im Anschluß an eigene Schmelzverss. eine zusammenfassende Darst. der Vorgänge bei Hochofenstörungen (*Kohleausscheidungen im Hochofen*). (Stahl u. Eisen 32. 465—73. 21/3. 649—54. 18/4. 739—44. 2/5. 1912 [9/12.* 1911.] Clausthal.) GROSCHUFF.

Richard Emslander, *Kolloidchemie der Brauereiwissenschaft im Jahre 1911*. Literaturbesprechung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 189—96. April.) HENLE.

A. Eisenstein, *Marottyöl*. (Vgl. KNORR, S. 1799.) Der Vf. weist darauf hin, daß Marottyöl identisch mit Kardamomöl ist, und warnt vor der Verwendung des Öles zu Speisezwecken. (Seifensieder-Ztg. 39. 500. 8/5. [27/4.] Paris.) JUNG.

R. T. v. Bnttlar, *Die Verwendung des elektrischen Stromes in der Industrie der Fette und Öle*. In diesen Industrien kann der elektrische Strom außer für rein mechanische Zwecke eine Rolle spielen a) behufs Umwandlung von flüssigen in feste Fettsäuren, und b) behufs Bleichung und Desodorisation der Rohöle. Alle die angegebenen Verf., die Vf. näher bespricht, sind bisher nur Verss., die aber wohl verdienen, fortgesetzt zu werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 97 bis 99. Mai.) ROTH-Cöthen.

Ludwig A. Thiele, *Die Fabrikation der Gelatine* zerfällt in folgende 6 Teile: Reinigung und Behandlung der Rohmaterialien, Extraktion der Gelatine, Konzentrierung der dünnen Gelatinelsgg., Abkühlen u. Auflegen, Trocknen, Fertigmachen. Die Fabrikation wird an Hand von Abbildungen besprochen. Die wichtigsten Rohmaterialien sind: Knochen (Ossein, Stirnzapfen, Hornbrillen) u. Leimleder verschiedener Herkunft (Kalbsköpfe, Schnitzel, Sehnen usw.). Rohe Knochen werden gewöhnlich zunächst auf Ossein verarbeitet. Unter *Ossein* versteht man die getrocknete organische Substanz der Knochen. Bei der Maceration der Knochen mit verd. Mineralsäurelsgg., wie HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, SO₂, werden bis zu 60% an Ca-Phosphat gewonnen. Die Weiterverarbeitung von Ossein ist dann fast die gleiche

wie für Leimleder; letzteres gibt im Durchschnitt Ausbeuten von 40—50%, ersteres von 65—85%. (Chem.-Ztg. 36. 418—20. 16/4. 451—52. 23/4. Holland. Michigan.)
RÜHLE.

W. Herbig, Färberei- und textilchemische Studien. I. Zur Kenntnis der Türkischrotöle. Die Ölbeize vermag auf die zu bindenden Körper: Alizarin, Tonerde, Kalk etc. eine um so intensivere Wrkg. auszuüben, je mehr Hydroxylgruppen im Ölmolekül enthalten sind. Zwei Türkischrotöle von gleichem Gesamtfettgehalt, aber abweichendem Tonerdebindungsvermögen geben bei gleicher Färbeoperation auf Baumwolle Alizarinfarblacke von ganz abweichendem Verhalten. — Durch Bestimmung des Tonerdebindungsvermögens lassen sich charakteristische Unterschiede feststellen. Man versetzt die Öllsg. bei 60° mit Alaunlsg. von bestimmtem Gehalt, schüttelt bis zum Erkalten, füllt auf 250 ccm auf und bestimmt im Filtrat die noch vorhandene Tonerde gewichtsanalytisch oder titrimetrisch nach MERZ. Ein Öl mit 74% Gesamtfett absorbierte so 2,58% Tonerde, ein anderes mit 52% Gesamtfett aber 3,46%. — Gibt man zu Türkischrotölen Aceton, so entsteht ein voluminöser weißer Nd. Vermutlich werden die in Aceton unl. Na-Salze der Sulfosäure und anderer SS. ausgeschieden, während freie Sulfosäure, Fettsäuren und unangegriffenes Öl gel. bleiben. Die Acetonrk., u. a. die Best. des in Aceton unl. nach Neutralisation des Öls mit NaOH erscheinen zur weiteren Aufklärung der Zus. des Türkischrotöles geeignet.

Bestimmung des Gesamtfettes. Die volumetrische Best. nach BREIUL ist ungenau (vgl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 187; C. 1906. II. 1462). — Man zers. im App. von RÖHRIG (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2161; C. 1911. I. 1) 2—3 g des Öls mit sd. HCl, löst die Fettsäuren in 25 ccm Ä., füllt mit W. auf, fügt noch 25 ccm Ä. zu u. bestimmt das Fett gewichtsanalytisch durch Abdunsten der Hälfte des Ä. — Bei der Bestimmung der als Sulfosäure gebundenen SO₃ wird diese durch Kochen mit HCl abgespalten und als BaSO₄ bestimmt. Mit titrierter Schwefelsäure ist die Abspaltung nicht durchzuführen; bei diesbezüglichen Verss. nahmen Monopolseife und Universalöl sogar Schwefelsäure aus der angewandten Titriersäure auf, während Turkonöl wesentlich weniger SO₃ abspaltete als beim Kochen mit HCl.

II. Über den Einfluß von Salzzusätzen zur Mercerisierlauge. Eine durch Mischung von 6 l NaOH (40° Bé.) mit 4 l Kochsalzlsg., enthaltend 1240 g NaCl, und Einstellen auf 35° Bé. erhaltene Lsg. lieferte denselben Mercerisationseffekt wie reine NaOH von 35° Bé., während eine kochsalzhaltige Lauge von 25° Bé. geringeren Glanz erzeugte. Verss. mit einer Lauge von 33° Bé., dargestellt aus 6 l NaOH von 40° Bé. und 4 l Sodalsg. mit 1240 g Krystallsoda, ergaben noch befriedigenden Glanz. (Färber-Ztg. 23. 89—91. 1/3. 136—37. 1/4. Chemnitz.)
HÖHN.

Martin Battagay, Diastase als Stärkelösungsmittel. Vergleichende Verss. über die Entschlichtung von Geweben ergaben die Überlegenheit des „Diastafors extra“ gegenüber Gerstenmalzauszug und „Diastafors“. (Färber-Ztg. 23. 133—34. 1/4.)
HÖHN.

Georg Zerr, Die Industrie der Teerfarblacke. Beschreibung einer Anzahl von Lackfarbstoffen des Handels mit tabellarischer Zusammenstellung der Echtheit der Farblacke gegen W., A., Alkalien, Firnis und Licht. (Farbenzeitung 17. 1549 bis 1553. 20/4.)
HÖHN.

F. P. Veitch und M. G. Donk, Holzterpentin. Kurze Beschreibung der Erzeugung und Raffination des Holzterpentins in den Vereinigten Staaten, seiner Eigenschaften und Verwertungen. (Farbenzeitung 17. 1440—42. 6/4.)
HÖHN.

F. Willy Hinrichsen und Erich Kindscher, *Versuche über die Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk*. Beim Studium der Theorie der Kaltvulkanisation des Kautschuks (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 202; C. 1910. I. 2091) erhielten Vff. eine Verb. $(C_{10}H_{14})_2S_2Cl_2$. Diese Verb. spaltete beim Kochen mit alkoh. NaOH HCl ab und gab eine Verb. $(C_{10}H_{15})_2S_2$, die durch Einw. von metallischem Cu vollkommen entschwefelt werden konnte. Diese Beobachtung veranlaßte die Vff., auch das Verhalten beiß vulkanisierter Kautschukprodd. bei gleichzeitiger Einw. von alkoh. NaOH und Metallen zu prüfen. Für die Verss. wurden Gummifäden verwendet, deren Gehalt an gebundenem S aus der Differenz zwischen Gesamtschwefel u. acetonlöslichem S zu 3,3% ermittelt wurde. Bei verschiedenen Versuchsreihen konnte der Gehalt an gebundenem Schwefel durch Erhitzen des Materiales (20 g) mit Bzl. ($1\frac{1}{2}$ l) u. alkoh. NaOH ($1\frac{1}{2}$ l) bei Ggw. eines Stückes metallischen Zinks bis auf 1,75% herabgesetzt werden. Variationen in der Konzentration der NaOH ($\frac{1}{4}$ -n. bis $\frac{2}{1}$ -n.), des Druckes (4–6 Atm.) und der Temp. (118–137°) waren ohne merkbaren Einfluß auf das Ergebnis der Verss. Die bei dem Verf. erhaltenen Prodd. stehen in ihren Eigenschaften dem Rohkautschuk näher als vulkanisiertem Kautschuk. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 146–48. März. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde.) ALEXANDER.

Paul Alexander, *Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk*. Aus den Verss. von HINRICHSEN und KINDSCHER (vgl. das vorst. Ref.) kann nur geschlossen werden, daß auch das von den genannten Autoren angewandte Verf. den chemisch gebundenen Schwefel aus heiß vulkanisiertem Kautschuk nicht zu beseitigen vermag. Ob bei diesen Verss., wie HINRICHSEN und KINDSCHER annehmen, tatsächlich eine Minderung des Gehaltes an gebundenem Schwefel eingetreten ist, läßt sich nicht entscheiden, weil der Gehalt des Ausgangsmateriales an gebundenem S nicht mit genügender Sicherheit feststeht. Wenn nachgewiesen werden soll, daß eine Umkehrung der chemischen Rk. zwischen Schwefel u. Kautschuk nicht nur theoretisch möglich, sondern auch praktisch durchführbar ist, müßte von dem an gebundenem S reichsten Material, d. h. vom Hartkautschuk, ausgegangen werden. Zum wenigsten muß an einer Anzahl verschieden stark vulkanisierter Proben gezeigt werden, daß bei gleicher Behandlungsweise sich der Gehalt an gebundenem Schwefel im gleichen Sinne ändert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 252–53. Mai.) ALEXANDER.

S. Kusano, *Über die Wurzelbaumwolle, ein faseriges Korkgewebe einer tropischen Pflanze*. Um die Wurzeln von *Fagara integrifoliola*, einer Rutaceenart, bilden sich ziemlich dicke Schichten von losen, radial angeordneten, seide- oder asbestähnlichen Fasern, die von den Eingeborenen der Botel-Tobago-Insel wegen ihrer Unbenetzbarkeit durch Wasser als Dichtungsmaterial für Boote Verwendung finden. — Die Fasern bestehen aus langen, hohlen, außerordentlich dünnwandigen Zellen, die in gewissen Abständen durch eine wechselnde Anzahl dickwandiger, hellgelber, zusammengedrückter Zellen unterbrochen sind; sie sind schwach strohgelb, seidenglänzend, außerordentlich fein und weich und lassen sich zwischen den Fingern zu einem feinen, wachsähnlichen Pulver zerreiben. Von W. Alkohol, Xylol, Äther werden sie auch in der Hitze nicht benetzt; die Hygroskopizität ist, auf das Gewicht bezogen, etwas größer als die von gewöhnlicher Baumwolle, doch ist das spezifische Gewicht der zusammengepaßten Fasern 20 mal geringer als das von Baumwolle.

Die Unters. der Wurzelbaumwolle ergab, daß sie aus Korkgewebe besteht. Sie gibt mit Phloroglucin + HCl eine hell rötlichviolette, mit Anilinsulfat eine gelbliche, mit Jod u. Schwefelsäure eine orangebraune bis braune, mit KOH eine gelbliche Färbung. Die Zellwand ist unl. in h. konz. KOH; nach dem Waschen

mit W. gibt Chlorzink-Jodlsg. eine blaue Färbung. Durch konz. H_2SO_4 wird die Faser geschwärzt, aber nicht gelöst; in konz. HNO_3 löst sie sich beim Erhitzen, in konz. Chromsäurelsg. bei gewöhnlicher Temp., in Kupferoxydammoniak ist sie unl. Alkaninlsg. in 50% ig. A. oder Sudan III nach KÜSTER gibt eine schwach gelbe Färbung. — Die Rkk. zeigen, daß die Außenschicht der Fasern aus Lignin und Suberin besteht, u. daß die Unbenetzbarkeit auf Verkorkung zurückzuführen ist; die dickwandigen Zellen bestehen hauptsächlich aus Korkgewebe und zeigen keine Ligninrkk. — Die Pflanze selbst, ihre Entw. u. Struktur (Abbildungen im Original), sowie die Verwendungsmöglichkeiten für die Wurzelbaumwolle, besonders als Ersatz für Watte, werden ausführlich besprochen. (Journ. of the Coll. of Agric. cult. Tokyo 4. 67—82. 26/12. 1911.)

HÖHN.

Patente.

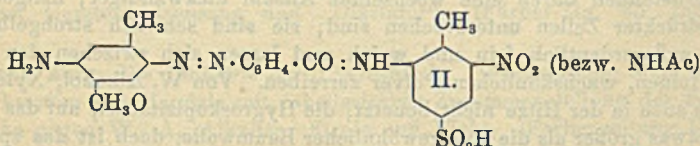
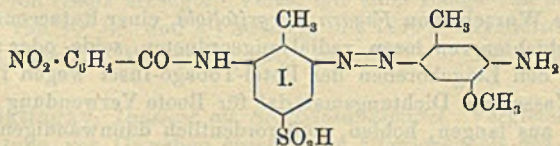
Kl. 21g. Nr. 246836 vom 15/5. 1910. [11/5. 1912].

Heinrich Löwy und Gotthelf Leimbach, Göttingen, *Verfahren zum Nachweis unterirdischer Erzlager oder von Grundwasser mittels elektrischer Wellen*. Es werden die von einer oberirdisch angeordneten Sendeantenne ausgestrahlten Wellen nach Reflexion an den in der Erde befindlichen Körpern (z. B. Erzlagern) von einem ebenfalls oberirdisch angeordneten, mit einer Antenne versehenen Empfangssystem angezeigt.

Kl. 22a. Nr. 246668 vom 8/3. 1911. [7/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234637 vom 11/5. 1910; C. 1911. I. 1770.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen*. Man gelangt zu wertvollen Farbstoffen, wenn man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Nitroamino- oder Monoacyldiaminoazoverbb. hier solche verwendet, in denen der Nitro- oder Acidylaminoest sich in einem durch eine säureamidartige Bindung mit dem Azokomplex verbundenen Phenylrest befindet. Einen Monoazofarbstoff der erwähnten Art erhält man z. B. dadurch, daß man m-Nitro- oder Sulfaminobenzoyl-2,6-toluylendiamin-4-sulfosäure diazotiert u. mit Kresidin kuppelt (I.), oder wenn man m-Aminobenzoylformyl-2,6-toluylendiamin-4-sulfosäure oder m-Aminobenzoyl-2-toluidin-6-nitro-4-sulfosäure diazotiert und mit Kresidin kuppelt (II.). Die Farbstoffe zeichnen sich



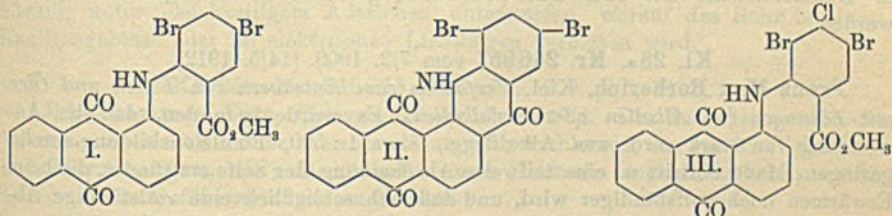
dadurch aus, daß sie, auf der Faser diazotiert u. entwickelt, Färbungen von grober Klarheit, vorzüglicher Wasch- und Überfärberechtigkeit liefern. Auch durch Nachbehandlung der direkten Färbung mit diazotiertem p-Nitranilin läßt sich unter nur geringer Nuancenverschiebung eine Erhöhung der Waschechtkeit erzielen.

Kl. 22b. Nr. 246966 vom 12/4. 1911. [11/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234977 vom 8/4. 1909; C. 1911. II. 116.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe. Es wurde gefunden, daß die Ester der Diaryldiaminoanthrachinondicarbonsäuren und ebenso die Ester von Monoarylmonaminoanthrachinonmonocarbonsäuren auch schon bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln in die entsprechenden Acridone übergeführt werden. Falls die Prodd. als Küpenfarbstoffe Verwendung finden, läßt sich die Darst. der Farbstoffe und Herst. der Färbeküpe unter Umständen zu einer einzigen Operation vereinigen. — Wird feinverteilter 1,5-Dianilidoanthrachinon-*o*-dicarbonsäuredimethylester mit Zinkstaub u. Ammoniak von 30% unter Luftabschluß bei 70–80° gerührt, so entsteht 1,5-Anthrachinondiacyridon. Es färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe in rein violetten Tönen an u. löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. Der Farbstoff ist ein violettes Pulver, in allen organischen Mitteln wl. Aus sd. Nitrobenzol oder Chinolin umkrystallisiert, bildet er bronzeglänzende, über 300° schm. Nadeln.

Dibromphenyl-1-aminoanthrachinoncarbonsäuremethylester (I.) (erhältlich durch Kondensation von 3,5-Dibromanthranilsäuremethylester und 1-Chloranthrachinon) liefert mit Hydrosulfit u. Natronlauge das Dibromanthracridon (II.), blaurote Nadeln,



F. über 300°; in organ. Fl. mit roter Farbe l. — *Chlordibromphenyl-1-aminoanthrachinoncarbonsäuremethylester* (III.) (aus 4-Chlor-3,5-dibromanthranilsäuremethylester und 1-Chloranthrachinon) gibt mit Hydrosulfit u. Natronlauge eine Küpe, aus der Baumwolle gelbrot gefärbt wird.

Kl. 22a. Nr. 246581 vom 21/1. 1911. [4/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; frühere Zusatzpatente: 128261, 193150, 206537, 206538, 215785, 225242, 227862, 232369, 242220; C. 1912. I. 306.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Man gelangt zu Küpenfarbstoffen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften und besonders hoher Reinheit des Tones, wenn man *Isatin*, das am Stickstoffatom durch den Benzylrest substituiert ist, mit 3-Oxy-(1)-thionaphthen kondensiert. Die Rk. verläuft ebenso glatt wie mit *Isatin* selbst u. man erhält unmittelbar ein technisch verwertbares Prod. An Stelle des N-Benzylisatins kann man auch seine im Benzolkern des Isatins oder des Benzylrestes substituierten Abkömmlinge oder die diesen entsprechenden Homologen oder Analogen verwenden. An Stelle des Oxythionaphthens oder seiner Substitutionsprodd. und seiner Homologen und Analogen kann man mit einem ähnlichen Effekt auch das Indoxyl, sowie dessen Substitutionsprodd., Homologe u. Analoge setzen. Aus Indoxyl erhält man im allgemeinen Farbstoffe von rotvioletten Tönen. Das Oxythionaphthen kann durch seine Carbonsäure oder die Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure ersetzt werden. — Der Farbstoff aus *Benzylisatin* und 3-Oxy-(1)-thionaphthen ist ein dunkelrotes Pulver, in alkal. Hydrosulfitlsg. mit gelber Farbe zu einer Küpe l., aus der Wolle und Baumwolle in bläulichroten Tönen angefärbt werden, die bei der Nachbehand-

lung mit S., bezw. Seife sich nicht wesentlich verändern. Die Lsg. in Schwefelsäure ist olivbraun. — Der Farbstoff aus *o*-Chlorbenzylisatin stellt ein hell-scharlachrotes Pulver dar, in alkal. Hydrosulfidlg. zu einer hellgelben Küpe l., aus der Wolle in blauroten Tönen angefärbt wird. Die Ausfärbungen verändern den Ton beim Kochen mit verd. S. zu einem feurigen Scharlachrot von großer Echtheit.

Kl. 22c. Nr. 246837 vom 1/4. 1911. [10/5. 1912].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter Küpenfarbstoffe. Die durch Einw. von aromatischen Säurehalogeniden oder ähnlich wirkenden Substanzen auf *Indigo*, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. erhältlichen Kondensationsprodd. werden mit Halogen oder halogenabgebenden Substanzen behandelt. Die Prodd. zeichnen sich vor den Ausgangsmaterialien durch reinere, rotstichigere Nuance, sowie gesteigerte Affinität zur vegetabilischen Faser aus.

Kl. 22h. Nr. 246967 vom 12/6. 1910. [14/5. 1912].

William F. Doerflinger, Brooklyn, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Lacken, sowie zur Gewinnung von Filmen, Fäden u. dgl. aus Fettsäureestern der Cellulose, darin bestehend, daß Fettsäureester der Cellulose, insbesondere *Acetylcellulose*, in *Diacetonalkohol* mit oder ohne Verwendung von Verdünnungsmitteln gelöst werden.

Kl. 23a. Nr. 246957 vom 7/2. 1909. [14/5. 1912].¹

Franz Max Berberich, Kiel, Verfahren zum Entsäuern von Fetten und Ölen mit Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung von stark verd. wss. Alkalilsg., etwa 1 : 500, Emulsionsbildung nur in geringem Maße eintritt u. eine teilweise Abscheidung der Seife stattfindet, die beim Erwärmen noch vollständiger wird, und daß sich schließlich eine vollständige Abscheidung der entstehenden Seife erreichen läßt, wenn man eine noch stärker verdünnte warme wss. Alkalilsg., etwa 1 : 1000, verwendet. Die Stärke der Lösung muß, je nachdem man zur Neutralisierung der S. die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien benutzt, dementsprechend verschieden gewählt werden. Bei Verwendung einer alkoh. Lösung kann der Gehalt an Alkali höher sein, soll jedoch etwa 0,14% nicht übersteigen.

Kl. 23e. Nr. 246880 vom 23/1. 1910. [10/5. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von desinfizierenden Seifen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Seifenkörper die Anhydride oder Salze von *Oxyquecksilberphenolen* zusetzt.

Kl. 29b. Nr. 247095 vom 24/3. 1910. [18/5. 1912].

Felix Wislicki, Tubize, Belgien, Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium, dadurch gekennzeichnet, daß die Kollodiumwolle für die Herst. der Seide oder die nicht denitrierte Seide oder beide in W. bei passender Temp. erhitzt werden. Die nicht denitrierte Seide wird bei einer passenden Temp. und während einer gewissen Zeit der Wirkung eines sauren Bades ausgesetzt. Die saure Rk. kann durch Zusatz einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Zusatz einer organischen S., wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, aromatische Sulfosäure usw. durch ein saures Salz, wie Kaliumbisulfat, Natriumbisulfat oder Aluminiumchlorid erzeugt werden. Wenn man der Fl. bestimmte Salze oder Körper, die leicht Sauerstoff abgeben, wie beispielsweise Kaliumchlorat, Wasserstoff-superoxyd o. dgl., zugibt, so tritt die Einw. schneller ein und die Seide bleicht nach der Denitrierung besser und leichter.

Kl. 30 h. Nr. 247108 vom 17/9. 1908. [17/5. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 238162 vom 25/3. 1908; früheres Zus.-Pat. 246482; vgl. C. 1912. I. 1680.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a/Rh., Verfahren zur Gewinnung von Immunstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Blutzellen aufschließt, die von Organismen herrühren, die gegen verschiedene Krankheiten Immunität erlangt haben.

Kl. 31 c. Nr. 246125 vom 27/1. 1911. [24/4. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Kochgefäßen und anderen Hohlgefäßen, welche aus einem äußeren Mantel aus Eisen und einem inneren dünnen Silbergefäß unter Verwendung einer verbindenden metallischen Zwischenschicht bestehen. Es wird in einen Zwischenraum zwischen Eisenwand und dünnem Silberblech Blei, Zinn oder deren Legierung bei einer den F. der Zwischenschicht so wenig übersteigenden Temp. gegossen, daß sich das Silber in dem geschmolzenen Zwischenmetall nicht auflöst.

Kl. 32 a. Nr. 246912 vom 23/6. 1910. [10/5. 1912].

Voelker & Comp., G. m. b. H., Beuel a. Rh., Verfahren zur Herstellung von durchsichtigem Quarzglas. Es wird feinkörniger Quarz im elektrischen Widerstandsofen in ein nicht durchsichtiges Rohr übergeführt, dieses einer nochmaligen Erhitzung unter gleichzeitigem Ausziehen unterworfen, worauf das Rohr in einem Knallgasgebläse oder im elektrischen Lichtbogen verblasen wird.

Kl. 34 i. Nr. 246623 vom 10/1. 1909. [4/5. 1912].

John Lampson Fate, Chicago, Dewarsches Gefäß. Das Luftabsaugerohr des Vakuummantels ist durch schmelzbares Material verschlossen, das vor dem Schmelzen in luftdurchlässigem, wie z. B. körnerförmigem Zustande eingebracht wird, um die Luft aus dem Gefäße absaugen zu können.

Kl. 40 a. Nr. 246973 vom 27/8. 1910. [15/5. 1912].

Jean de Coppet, Paris, Verfahren zur Behandlung von Blei- und Zinkmischungen zwecks Gewinnung des Bleis und einer reinen Zinklösung. Die Blei- u. Zinkmischerze werden, ohne daß man sie einer vorhergehenden Röstung unterwirft, gemahlen und mit verd. Schwefelsäure auf kaltem Wege behandelt. Die Menge der benötigten Schwefelsäure wird vorher durch Analyse festgestellt, damit ein geringer Überschuß an S. vorhanden bleibt. Während der Einw. der S. werden die Erze umgerührt. Nachdem sich die Lsg. durch Absetzen geklärt hat, gießt man die die Zinklsg. enthaltende Fl. ab, bringt den mit Blei stark angereicherten Rückstand in die Filterpresse und wäscht ihn aus. Die hierbei erhaltenen Waschwässer dienen für die Verdünnung der für die nächste Operation nötigen Schwefelsäure. Der klaren Zinklsg. wird hierauf feingepulverte Blende, vorzugsweise Cadmiumblende, zugesetzt, wodurch das Cadmium sowie noch in der Lsg. enthaltene Spuren von Blei ausgefällt werden. Nachdem man das Ganze einige Stunden der Ruhe überlassen hat, filtriert man ab und sammelt den an Cadmium reichen Nd., welcher z. B. zur Herst. sogenannter Cadmiumfarben Verwendung finden kann. Durch das klare Filtrat leitet man einen Preßluftstrom, um den Schwefel auszufällen und die noch in Lsg. befindlichen Eisensalze zu peroxydieren. Während des Durchleitens des Luftstromes wird eine kleine Menge feingepulverten, gerösteten Galmeis zugesetzt, der das Ausfällen der Eisensalze bewirkt. Darauf wird die Lsg. filtriert und das Filtrat mit Schwefelbarium behandelt, welches eine Mischung von Schwefelzink u. Bariumsulfid, das sogenannte *Lithopon*, ausfällt. Die Wrkg. der Preßluft kann durch Zusatz einer geringen Menge doppelchromsauren Kaliums unterstützt werden.

Kl. 42i. Nr. 246762 vom 9/6. 1911. [10/5. 1912].

Jan Lesiecki, Dąbrowa Gornicza, Russ.-Polen, *Einrichtung zum Messen hoher Temperaturen*, bei welcher die Meßvorrichtung (Thermometer) in einen die Temp. reduzierenden Zwischenkörper (Reduktor) hineingebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß letzterer aus einem rohrförmigen Hohlkörper besteht, der an seinem einen geschlossenen Ende zur Aufnahme der Meßvorrichtung eingerichtet und mit seinem anderen offenen Ende der zu messenden Temp. zugekehrt ist, und dessen Oberfläche gegen die Umgebung durch Isolation gegen Wärmeverluste geschützt ist.

Kl. 45i. Nr. 246889 vom 11/6. 1910. [11/5. 1912].

Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Pflanzenschutzmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß sie Salze der seltenen Erdmetalle, zweckmäßig der Sulfate enthalten, die gegebenenfalls mit Kalk oder anderen alkal. Mitteln neutralisiert sind.

Kl. 89c. Nr. 246907 vom 22/3. 1910. [13/5. 1912].

Carl Ulrich, Tschauhelwitz b. Breslau, *Diffusionsverfahren unter Rückführung der Pressenabläufe in die Diffusionsbatterie*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in der letzteren entzuckerten Schnitzel in gebräuchlicher Weise, z. B. in den bekannten, stetig mit abwechselnder Pressung und Diffusion arbeitenden Auslaageapparaten, jedoch unter Luftabschluß und mit einer solchen Menge Frischwasser behandelt, wie zur Aufrechterhaltung des Diffusionsbetriebes erforderlich ist, und außerdem die so erhaltenen dünnen Säfte durch die in Bewegung befindlichen Schnitzel hindurch in die Diffusionsbatterie zurückführt.

Kl. 89h. Nr. 246823 vom 10/9. 1908. [11/5. 1912].

Otto Venator, Wiesbaden, *Verfahren und Vorrichtung zur Entzuckerung von Melasse nach dem Strontianverfahren*. Das Strontianbisaccharat wird in feststehenden Gefäßen unter Verwendung einer mit dem Bisaccharat nicht in Berührung kommenden Kühlflüssigkeit und unter Vermeidung jeglicher Erschütterung der Zersetzung unterworfen.

Bibliographie.

Mannheim, E., Pharmazeutische Chemie. Teil II: Organische Chemie. Leipzig 1911. 8. 158 SS. Leinenband. Mark 0,80.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Tle., 148 u. 158 SS. Leinenbd. Mark 1,60.

Plotnikow, J., Photochemische Versuchstechnik. Leipzig 1911. gr. 8. XV und 371 SS. mit 3 Tafeln u. 189 Figuren. Leinenband. Mark 11.

Radium in Biologie und Heilkunde. Monatsschrift für biologisch-therapeutische Forschung. Herausgeber: E. Gudzent und W. Marckwald. Leipzig. gr. 8 mit Figuren. — Band 1: 1911—12 (12 Hefte). Mark 12.

Robertson, T. B., Die physikalische Chemie der Proteine. Autorisierte Übersetzung von F. A. Wincken. Dresden 1912. gr. 8. XVI und 447 SS. mit Figuren. Mark 14.

Tables, Physico-Chemical, for the use of Analysts, Physicists, Chemical Manufacturers etc. 2 volumes. Philadelphia 1911. roy. 8. cloth. Mark 100.