

## Apparate.

J. Lang, *Neue chemische Unterrichtsapparate*. Die im Original abgebildeten App.: 1. App. zur Ausführung der *Knallgaseexplosion* (vgl. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 165; C. 1912. II. 657); 2. Stahlröhre mit seitlicher enger Röhre zur Vorführung der *Explosion* von Gemischen brennbarer *Flüssigkeitsdämpfe* oder *staubförmiger Stoffe* mit Sauerstoff; 3. *Gasentwicklungsapp.* mit selbsttätigem Flüssigkeitsverschluß ohne Hahn; 4. *Laboratoriumsapp. zum Trocknen von Gefäßen* mittels Luft, die in einer eisernen Spiralaröhre erwärmt wird; 5. *Ringkühler*, auf jeden Kolbenhals aufsetzbar, an welchem die entwickelten Dämpfe kondensiert werden, worauf die Fl. in einer Rinne mit Abflußrohr gesammelt wird; 6. *Wasserbad mit Mantelkühler* zur Gewinnung *destillierten Wassers* als Nebenprod.; 7. Glasröhre mit seitlicher Hahnröhre zur Demonstration der *Absorption* weniger l. Gase u. des *Gegenstromprinzips* können von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, bezogen werden.

Zum Nachweis des *Gesetzes von der Erhaltung des Stoffes* bringt man ein Röhrcchen mit pyrophorischem Eisen in eine dickwandige Röhre von 50 cm Länge und 3 cm Weite, füllt diese mit Sauerstoff und schmilzt zu; man zertrümmert das Röhrcchen durch Schütteln und zeigt, daß keine Gewichtsveränderung eintritt. Um das Volumen des verbrauchten O zu bestimmen, öffnet man die Röhre unter W. Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 290—95. Sept. 1912. Köln.) FRANZ.

Guilford L. Spencer, *Alundumgefäße für die Gewichtsanalyse*. Vf. bat *Alundumgefäße* zur Best. reduzierender Zuckerarten verwendet an Stelle der Goochiegel, jedoch beim Auswaschen haben sich stets Schwierigkeiten gezeigt, indem die Wände nicht völlig von Salzen befreit werden konnten. Für die Verwendung der Alundumgefäße empfiehlt Vf. einen besonders konstruierten Trichter, der von EIMER und AMEND, New York, hergestellt wird. Der Trichter ist so gebaut, daß das darin aufgestellte Alundumgefäß zum Auswaschen von allen Seiten erreichbar ist. Werden Porzellantrichter mit zentrisch geordneten Stützen benutzt, so kann mit Vorteil ein gelochtes Diaphragma Verwendung finden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 614. August [29/4.] 1912. New York and Habana. The Cuban-American Sugar Company.) STEINHORST.

Walter O. Snelling, *Notiz über Schutzvorrichtungen für Glashähne*. Vf. empfiehlt die Schutzvorrichtung von MUNROE, die aus einem T-förmigen Gummiplättchen, welches in eine zweizinkige Gabel endigt, besteht. Das wagerechte Stück des T-förmigen Plättchens wird um die Bürette, die Gabel um die dünnsten Stellen des Hahnes gelegt, wodurch der Hahn vor Bruch und gleichzeitig auch Flüssigkeitsaustritt geschützt ist. Vf. schlägt noch vor, den verlängerten Hahn mit einer Rinne zu versehen und um diese ein Gummiband zu legen, wodurch ein Herausfallen des Hahnes gänzlich ausgeschlossen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 613—14. August [2/5.] 1912. Washington. Bureau of Mines.) STEINHORST.

**Thos. A. Mitchell**, *Ein automatischer Filterzufluß*. Der App. besteht aus einem Scheidetrichter ohne Hahn. Im Halse des Trichters befindet sich ein Kautschukpfropfen, durch welchen ein Glasröhrchen führt, in dem sich ein Glasstab frei bewegt. Der Glasstab verschließt den inneren Auslauf des Trichters durch den Kautschukpfropfen und besitzt unterhalb der Mündung des Glasröhrchens einen Knoten. Zwischen diesem Knoten und der Glasröhrchenmündung bewegt sich auf dem Glasstabe ein Kautschukschlauch, mit welchem das Glasröhrchen, welches den Flüssigkeitszufluß reguliert, verschlossen werden kann, wodurch gleichzeitig der innere Ausfluß des Trichters geöffnet wird. Im unteren Trichterrohre befindet sich ein Luftloch. Durch die beschriebene Anordnung wird der Ausfluß der im Trichter enthaltenen Fl. durch den Lufteintritt in den Trichter reguliert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 613. August [18/4.] 1912. North Woburn, Massachusetts. Merrimac Chem. Co. Chem. Lab.)  
STEINHORST.

**A. Henry**, *Mikromanometer*. Das KRETZsche Manometer ist um so empfindlicher, je mehr sich die D.D. der Fl. einander nähern. Diese Tatsache hat den Vf. veranlaßt, eine einzige Fl. anzuwenden. Letztere wird durch eine Luftblase in 2 Teile geteilt. Diese Luftblase, welche sich in der horizontalen Röhre des Manometers (Abbildung im Original) befindet, spielt die Rolle eines Zeigers. Durch diese Anordnung wird außerdem eine größere Genauigkeit bei den Messungen erzielt. Als Manometerflüssigkeit benutzt Vf. *Tetrachlorkohlenstoff*. — Dieses Mikromanometer kann auch zur Prüfung der LAPLACESchen Formel, zum Nachweis des elektrostatischen Druckes, kleiner Drucke, geringer Temperaturschwankungen, sehr kleiner Wärmemengen etc. dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1078—80. [25/11.\* 1912].)  
DÜSTERBEHN.

**Peter Paul Koch**, *Über ein registrierendes Photometer*. Der Vf. hat zum ersten Male ein registrierendes Mikrophotometer konstruiert, welches die objektive Ausmessung der Schwärzung einer photographischen Platte und damit der Intensitätsverteilung innerhalb eines kleinen Spektralbezirkes ermöglicht. Die Anordnung läßt sich kurz folgendermaßen beschreiben: Das Licht einer Nernstlampe fällt durch die zu photometrierende Platte hindurch auf eine lichtelektrische Kaliumzelle, die mit einem Saitenelektrometer verbunden ist. An demselben Instrument liegt eine zweite lichtelektrische Zelle, welche direkt von der Nernstlampe bestrahlt wird. Der Ausschlag des Elektrometers, das mit einem Registrierapp. gekoppelt ist, gibt direkt ein Maß für die Beleuchtungsunterschiede der beiden Zellen, also die Schwärzung der Platte, und zwar völlig unabhängig von den Schwankungen der Lichtquelle. Auf die große Zahl von Vorsichtsmaßregeln, die beim Aufbau der Apparatur angewendet werden müssen, kann im Referat nicht eingegangen werden. Die vorzügliche Brauchbarkeit des Instrumentes wurde durch Vergleich mit dem bisher üblichen HARTMANNschen Mikrophotometer bewiesen. Der Vorzug des neuen Instrumentes besteht darin, daß es viel rascher arbeitet und die bei subjektiver Beobachtung unvermeidlichen Fehler ausschließt. (Ann. der Physik [4] 39. 705 bis 751. 12/11. [22/7.] 1912. München. Physik. Inst. d. Univ.)  
SACKUR.

**Ed. Donath**, *Über Scheidetrichter mit Bürette für Fett- und Seifenanalysen*. Zur Wahrung der Priorität weist der Vf. auf den von ihm (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 10. 102; C. 1903. I. 1433) bereits beschriebenen App. hin, der den gleichen Zweck erfüllt wie die verbesserte HUGGENBERGsche Bürette von HILDEBRANDT (Chem.-Ztg. 36. 687; C. 1912. II. 786) u. das Sapometer von HUGGENBERG und STADLINGER (Chem.-Ztg. 36. 938; C. 1912. II. 786). (Chem.-Ztg. 36. 1403. 30/11. [30/10.] 1912. Brünn.)  
JUNG.

**Absorptionsgefäß für Orsatapparate.** Die neuen *Absorptionsgefäße* besitzen eine eingeschmolzene, vielfach durchbohrte Glasplatte, auf der die Glasröhren ruhen, sowie einen Tubus und Schliß. Ihr Hauptvorteil besteht in einer sehr guten Verteilung des Gases. Die Apparate werden von der Firma CHRISTIAN KOB & Co., Glasinstrumentenfabrik, Stützerbach i. Thür., geliefert. (Chem.-Ztg. 36. 1397. 28/11. 1912.)  
JUNG.

**S. W. PARR, Eine neue Calorimeterbombe mit besonderen Vorzügen hinsichtlich Konstruktionsmaterials und Arbeitsweise.** Beim Vers., die Sauerstoffbombe für calorimetrische Bestst. zu verbessern, ist in zweifacher Richtung gearbeitet worden, erstens um einen Ersatz für das teure Platin zu finden, der aber auch gegen die bei der Verbrennung auftretenden SS. beständig sein mußte, und zweitens, um einen Verschuß für die Bombe ausfindig zu machen, durch den mit Leichtigkeit und Sicherheit vollständiges Dichtsein bewirkt wird. Das erste ist durch Verwendung einer Legierung erreicht worden, deren Hauptbestandteile Nickel, Kupfer, Wolfram und Chrom sind, zu denen mehr oder minder nebensächliche geringe Mengen von Mangan, Aluminium, Titan, Bor und Silicium hinzukommen; den dichten Verschuß der neuen Calorimeterbombe erzielt Vf. durch eine mit Metall verbundene Kautschukeinlage, die so angeordnet ist, daß der Kautschuk durch die Vorgänge bei der Verbrennung in keiner Weise in Mitleidenschaft gezogen wird. Einzelheiten über die im Original beschriebene, durch Abbildungen erläuterte Calorimeterbombe müssen dort nachgesehen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 746—48. Oktober. [\*September.] 1912. Urbana. Univ. of Illinois.)

HELLE.

**Richard H. Jesse jr., Einige Versuche mit einer neuen Calorimeterbombe.** Vf. hat mit der von PARR aus Nickel-Kupfer-Chrom-Legierung konstruierten Calorimeterbombe (vgl. vorstehendes Ref.) zwei Reihen von Verbrennungen mit Rohrzucker u. Benzoesäure ausgeführt; aus der inneren Übereinstimmung der in beiden Versuchsreihen erhaltenen Resultate schließt er, daß die Bombe sich gut verwenden läßt, auch in den Fällen, wo es auf höchste Genauigkeit ankommt. Die größte Abweichung vom Mittelwert betrug bei Rohrzucker sieben, bei Benzoesäure vier Zehntausendstel. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 748—49. Oktober. [\*September.] 1912. Urbana. Univ. of Illinois.)

HELLE.

**P. H. Conradson, Apparat zur Prüfung und zum Studium des Verhaltens von Maschinen- und Zylinderölen und anderen Petroleum-Schmierölen in gesättigtem und überhitztem Dampf, Kohlendioxyd, Luft und anderen Gasen.** Die Einführung hochgradig überhitzten Dampfes im Lokomotiv- und Maschinenbetrieb läßt es notwendig erscheinen, außer den üblichen Proben, die man mit den Zylinderölen anstellt, um zu ermitteln, ob sie reine Petroleumprodd. oder Gemische solcher mit verseifbaren Fetten sind, auch ihr Verhalten gegen hoch überhitzten Wasserdampf zu untersuchen. Vf. hat zu diesem Zwecke eine im Original abgebildete, geeignete Apparatur zusammengestellt, mittels deren man nicht nur die Flüchtigkeit von Maschinen- und Zylinderölen im Dampfstrom von verschiedener Temp., sondern auch diejenige anderer Öle bei verschiedenen Temp. im Luft-, CO<sub>2</sub>- oder anderen Gasstrom, mit oder ohne Dampf, bestimmen kann. Zylinderöle dürfen bei Dampftemp. unter 700° F. einen nicht flüchtigen Rückstand hinterlassen, der sich jedoch klar in 90 ccm PAe. (D. 0,65) lösen muß; die Lsg. darf beim Stehen keinen Nd. absetzen. Bei Dampftemp. von 850—900° F. verflüchtigt sich gewöhnlich alles Öl mit dem Dampfstrom; gute Erzeugnisse dürfen jedoch keinen kohligen Rückstand hinterlassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 744—45. Oktober. [Sept.\*] 1912. Franklin, Pa. Galena-Signal Oil Co.)

HELLE.

Howard W. Brubaker, *Ein neuer Apparat zur volumetrischen Bestimmung für Kohlensäure*. Die Apparate von BOWSER (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 265; C. 1912. II. 381) wurden dahin abgeändert, daß das schwierige Auswaschen des Absorptionszylinders, sowie ein Zurückfließen der NaOH-Lsg. in den Kühler — was beim Austreiben der letzten Spuren von Kohlensäure der Fall ist — vermieden wird. Das Kühlrohr verbindet Vf. daher mit einer für 100 ccm graduierten Erlenmeyerflasche, die eine mit Glasperlen gefüllte 10 ccm-Pipette enthält, die in NaOH-Lsg. eintaucht. Auf dem Boden der Flasche befindet sich zur Absorption der CO<sub>2</sub> eine dünne Schicht fester NaOH und 8 ccm der vorgeschriebenen NaOH-Lsg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 599—600. August [13/4.] 1912. Ithaka, New York.)

STEINHORST.

E. W. Gaither, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure*. Der App. besteht aus dem Kohlensäureentwicklungsapp., einem Kühler und einem Absorptionsturm, der mit Glasstückchen und NaOH-Lsg. gefüllt ist. Am oberen Ende trägt der Absorptionsturm einen Hahn, der den Abschluß der ganzen Apparatur, sowie die Verb. mit einer Luftpumpe ermöglicht. Der Turm trägt am oberen Ende ebenfalls noch die Zuleitung für W. und die NaOH-Lsg., am unteren Ende können beide wieder austreten. Diese Anordnung ermöglicht ein leichtes Auswaschen der Absorptionslauge zum Zwecke der Titration. Die genauen Einzelheiten sind aus den Abbildungen des Originals ersichtlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 611—13. August [1/4.] 1912. Wooster, Ohio. Agric. Exp. Stat. Dep. of Chem.)

STEINHORST.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Beschlüsse des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF.). Laut Beschluß des AEF. wird die folgende Tabelle von Abkürzungen zur allgemeinen Benutzung empfohlen:

Länge . . . . .	<i>l</i>	Temperatur vom Eispunkt aus . . .	<i>t</i>
Masse . . . . .	<i>m</i>	Wärmemenge . . . . .	<i>Q</i>
Zeit . . . . .	<i>t</i>	spez. Wärme . . . . .	<i>c</i>
Halbmesser . . . . .	<i>r</i>	spez. Wärme bei konstantem Druck	<i>c<sub>p</sub></i>
Durchmesser . . . . .	<i>d</i>	spez. Wärme bei konst. Volumen .	<i>c<sub>v</sub></i>
Wellenlänge . . . . .	$\lambda$	Wärmeausdehnungskoeffizient . .	$\alpha$
Körperinhalt, Volumen . . . . .	<i>V</i>	Magnetisierungsstärke . . . . .	$\mathfrak{J}$
Winkel, Bogen . . . . .	$\alpha, \beta$	Stärke des magnetischen Feldes .	$\mathfrak{H}$
Voreilwinkel, Phasenverschiebung .	$\varphi$	Magnetische Dichte (Induktion) .	$\mathfrak{B}$
Geschwindigkeit . . . . .	<i>v</i>	Magnetische Durchlässigkeit (Per-	
Fallbeschleunigung . . . . .	<i>g</i>	meabilität) . . . . .	$\mu$
Winkelgeschwindigkeit . . . . .	<i>w</i>	Magnetische Aufnahmefähigkeit (Sus-	
Umlaufzahl, Drehzahl (Zahl der Um-		zeptibilität) . . . . .	<i>K</i>
drehungen in der Zeiteinheit) . .	<i>n</i>	Elektromotorische Kraft . . . . .	<i>E</i>
Wirkungsgrad . . . . .	$\eta$	Elektrizitätsmenge . . . . .	<i>Q</i>
Druck (Druckkraft durch Fläche) .	<i>p</i>	Induktivität (Selbstinduktionskoeffi-	
Elastizitätsmodul . . . . .	<i>E</i>	zient) . . . . .	$\mathfrak{L}$
Temperatur, absolute . . . . .	<i>T</i>	Elektrische Kapazität . . . . .	<i>C</i>

(Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1016—17. 15/11. 1912.)

SACKUR.

M. M. Garver, *Über die Polymerisation von Flüssigkeiten und über eine allgemeine Methode zur Bestimmung ihres relativen Wertes*. (Vgl. Journ. of Physical

Chem. 16. 454—70; C. 1912. II. 1086.) Es wurde nach der früher für eine Anzahl Fl. benutzten Methode der *Polymerisationsgrad des Wassers* bei verschiedenen Temp. berechnet, und zwar bedeutet  $m$  das Mol.-Gew. des Dampfes,  $m'$  das der Fl. und  $x = \frac{m'}{m}$  den Polymerisationsgrad.

Temperatur	$x$	Temperatur	$x$
0°	2,11	120°	1,70
20°	2,02	140°	1,63
40°	1,93	160°	1,61
60°	1,86	180°	1,52
80°	1,80	200°	1,53
100°	1,75		

Mit Hilfe dieser Werte kann man den Polymerisationsgrad anderer Fl. berechnen, wenn die Polymerisationswärme  $H$  und das Mol.-Gew. bekannt. Die molekulare Polymerisationswärme  $H_m$  ist dann proportional der Anzahl  $n$  der poly-

merisierten Molekeln, und es ist weiter für zwei Fl.:  $\frac{H_1 \cdot m_1}{H_2 \cdot m_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1 - 1}{x_2 - 1}$ .

Mit Hilfe dieser Gleichung und der Polymerisationswärme werden die Polymerisationsgrade mehrerer Fl. berechnet.

Substanz	$t^\circ$	$H$	$x$	Substanz	$t^\circ$	$H$	$x$
Benzol . . . . .	80°	42,2	1,51	Propylacetat . . .	140°	43,8	1,71
CCl <sub>4</sub> . . . . .	20°	22,5	1,61	Methylalkohol . . .	66°	128,0	1,78
CCl <sub>4</sub> . . . . .	77°	19,2	1,42	Äthylalkohol . . .	78,4°	124,9	2,48
CS <sub>2</sub> . . . . .	20°	35,1	1,40	Propylalkohol . . .	97,4°	94,5	2,35
Äthyläther . . . . .	35°	45,7	1,59	Essigsäure . . . . .	118°	49,8	1,915
Methylformiat . . .	31,8°	49,6	1,52	Wasser . . . . .	0°	240,5	2,11
Methylpropionat . .	79,7°	44,7	1,66	Wasser . . . . .	100°	237,0	1,25
Äthylacetat . . . .	77°	48,8	1,25				

(Journ. of Physical Chem. 16. 669—78. November. [Juni.] 1912. State College. Pennsylvania.) MEYER.

M. M. Garver, *Eine ergänzende Bemerkung über eine thermodynamische Bestimmung der Polymerisation*. Als Grundlage einer thermodynamischen Messungsmethode des Polymerisationsgrades einer Fl. war die Gleichung  $\frac{\gamma}{2\varepsilon} = \rho \frac{R}{m} T$

(Journ. of Physical Chem. 16. 234; C. 1912. I. 1803) benutzt worden, in der  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $\varepsilon$  der molekulare Wirkungsbereich,  $\rho$  die D. und  $m$  das Mol.-Gew. der Fl. ist. Es war dann auf unsicherer Grundlage ausgeführt worden, daß  $\frac{\rho}{m}$  vom Polymerisationsgrade der Fl. unabhängig ist. Hierfür wird ein anderer

Beweis gegeben, der sich experimentell prüfen läßt. (Journ. of Physical Chem. 16. 679—81. November. [12/8.] 1912. State College. Pennsylvania.) MEYER.

W. Herz und F. Kuntze, *Beispiele bimolekularer, reversibler Reaktionen*. F. KUNTZE hat vor einigen Jahren die *Einw. von Alkoholen auf Chloralalcoholat* studiert (Arch. der Pharm. 246. 91; C. 1908. I. 1560). Hierbei entsteht zwischen den beiden Alkoholen u. ihrer Chloralverb. ein Gleichgewicht, das sich von beiden Seiten einstellt. In der Rk.:  
 Chloralamylalcoholat + Äthylalcohol = Chloraläthylalcoholat + 1-Amylalcohol

liegt ein Beispiel einer bimolekularen, umkehrbaren Rk. vor, deren Geschwindigkeit durch polarimetrische Messungen von KUNTZE bestimmt wurde. Die Durchrechnung der früheren Verss. zeigt, daß die bekannten reaktionskinetischen Gleichungen durch das Experiment sehr gut bestätigt werden.

Die von GADAMER untersuchte Hydroxylionenkatalyse der Racemisierung von Hyoscyamin und Scopolamin ist ein ausgezeichnetes Beispiel für eine umkehrbare monomolekulare Rk. (Arch. d. Pharm. 239. 294; C. 1901. II. 128). Darauf hat W. HERZ bereits früher aufmerksam gemacht. (Jahresber. der Schles. Gesellschaft f. Vaterl. Kultur 1911; C. 1911. II. 67.) (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1015—16. 15/11. [11/10.] 1912. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Paul Niggli, *Die Gasmineralisatoren im Magma. Theoretischer Teil.* II. Mitteilung. In Ergänzung der I. Mitteilung (Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 161; C. 1912. II. 279) gibt Vf. eingehendere theoretische Erörterungen über die Vorgänge, die sich in einem ternären System abspielen können, wenn zwei der binären Systeme vom Typus Äther-Anthrachinon (SMITS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 18. 294. 297; 20. 57. 136; C. 1910. I. 1403; 1911. II. 334. 1764; Ztschr. f. physik. Ch. 76. 445; C. 1911. I. 1750; SMITS u. WITSENBURG, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 18. 122; C. 1910. I. 2049; PRINS, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 19. 204; C. 1910. II. 1111) sind und im dritten eine lückenlose Reihe von Mischkristallen auftritt. Interessenten müssen auf das Original u. seine Diagramme verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 321—34. 3/10. [3/7.] 1912. Zürich. Min.-Petr. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

William Ernest Stephen Turner, *Der Molekularzustand einiger organischer Ammoniumsalze in Bromoform.* Entsprechend der kleineren DE. des Bromoforms sind organische Ammoniumsalze darin weniger l. als in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 99. 880; C. 1911. II. 252). Es fanden sich jedoch 12 Salze, welche für kryoskopische Unterss. in Bromoform hinreichend l. waren; alle erwiesen sich als stark assoziiert. Daß dasselbe auch für *Dimethylpyrrohydrochlorid* gilt, ist eine weitere Stütze der Annahme, daß in indifferenten Lösungsmitteln alle Salze assoziiert sind. Das einzige untersuchte quartäre Salz, das *Tetraisoamylammoniumjodid*, hat für  $p = 0,43-4,01$  den Assoziationsfaktor 1,56—3,42; es ist ein weiteres Beispiel für die Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration (vgl. HANTZSCH, HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1176; C. 1911. II. 526) und für das Fehlen einer ganzzahligen, oberen Grenze der Assoziation (vgl. noch WEDEKIND, PASCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1449; C. 1912. I. 1892). Die Änderung des Mol.-Gew. mit der Konzentration ist für jedes Salz verschieden u. scheint auch negativ sein zu können. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß bei gleicher Konzentration ( $p = 25$  Millimol) die Assoziation in Bromoform ( $A_1$ ) in der Regel größer ist als die in Chlf. ( $A_2$ ):

	$A_1$	$A_1/A_2$		$A_1$	$A_1/A_2$
iso- $C_4H_9 \cdot NH_2Cl$ . . . .	4,28	0,94	$(C_5H_{11})_4NJ$ . . . . .	3,33	1,86
$(C_4H_9)_2NH_2Cl$ . . . . .	3,03	1,20	$(C_6H_5)(CH_2)_3NH_2Cl$ . . . .	2,56	1,18
$(C_4H_9)_3NHCl$ . . . . .	2,28	1,65	$(C_6H_5)(C_2H_5)_2NHCl$ . . . .	1,84	1,33
$(C_4H_9)_3NHBr$ . . . . .	2,64	1,62	$(C_6H_5)(C_2H_5)_2NHJ$ . . . .	2,98	1,58
$(C_6H_7)_2NH_2Cl$ . . . . .	2,63	1,31			

Da die Assoziation anscheinend nicht sehr stark von der Temp. abhängt, dürfte die größere Assoziation in Bromoform hauptsächlich durch dessen kleinere DE. verursacht sein. Der Einfluß des Wechsels des Lösungsmittels scheint für

die einzelnen Salze verschieden zu sein. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1923—28. Okt. 1912. Sheffield. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Thomas Percy Hilditch und Albert Ernest Dunstan, *Die Beziehungen der Viscosität zu anderen physikalischen Eigenschaften*. III. Teil. *Der Einfluß von räumlich benachbarten ungesättigten Gruppen*. (Teil II.: Ztschr. f. Elektrochem. 18. 185; C. 1912. I. 1531.) In der Reihe der Äthylester der zweibasischen SS. liegen die Molekularviscositäten des Oxal- und Bernsteinsäureesters oberhalb der Kurve, die durch die Punkte der übrigen Werte bestimmt ist. Bei dem Oxalester liegt offenbar die Wrkg. einer gewöhnlichen Konjugation ungesättigter Gruppen vor; bei dem Bernsteinsäureester dürfte es sich um eine räumliche Annäherung ungesättigter Gruppen (vgl. HILDITCH, Journ. Chem. Soc. London 95. 1578; C. 1909. II. 1987) handeln. Eine analoge Erscheinung zeigt sich bei Äthylendichlorid und -bromid in den Reihen der Polymethylenhalogenide. — *Oxalsäurediäthylester*, Kp.<sub>757</sub> 183°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0725,  $\eta^{25} = 0,01720$ ,  $n = 1,40579$ . — *Malonsäurediäthylester*, Kp.<sub>788</sub> 194 bis 195°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0501,  $\eta^{25} = 0,01868$ ,  $n = 1,40868$ . — *Bernsteinsäurediäthylester*, Kp.<sub>759</sub> 213°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0360,  $\eta^{25} = 0,02350$ ,  $n = 1,41500$ . — *Glutarsäurediäthylester*, Kp.<sub>750</sub> 228°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0165,  $\eta^{25} = 0,02479$ ,  $n = 1,41901$ . — *Adipinsäurediäthylester*, Kp.<sub>761</sub> 239—241°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0107,  $\eta^{25} = 0,02768$ ,  $n = 1,42102$ . — *Pimelinsäurediäthylester*, Kp.<sub>748</sub> 252—255°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,9929,  $\eta^{25} = 0,03279$ . — *Suberinsäurediäthylester*, Kp.<sub>788</sub> 282°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,9844,  $\eta^{25} = 0,03988$ ,  $n = 1,42846$ . — *Sebacinsäurediäthylester*, Kp.<sub>778</sub> 306°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,9610,  $\eta^{25} = 0,05035$ .

*Methylenchlorid*, Kp.<sub>740</sub> 47°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,3170,  $\eta^{25} = 0,004364$ . — *Äthylendichlorid*, Kp.<sub>745</sub> 83—84°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,2570,  $\eta^{25} = 0,007476$ . — *Trimethylenchlorid*, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,1770,  $\eta^{25} = 0,008697$ . — *1,5-Dichlorpentan*, Kp.<sub>755</sub> 178—180°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0940,  $\eta^{25} = 0,015694$ . — *Methylen dibromid*, Kp.<sub>756</sub> 98°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 2,4080,  $\eta^{25} = 0,01225$ . — *Äthylendibromid*, Kp.<sub>753</sub> 129°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 2,1620,  $\eta^{25} = 0,01605$ . — *Trimethylen dibromid*, Kp.<sub>768</sub> 160—162°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,9380,  $\eta^{25} = 0,01790$ . — *1,5-Dibrompentan*, Kp.<sub>764</sub> 217—219°, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,6940,  $\eta^{25} = 0,03040$ . (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 881—85. 15/10. [29/7.] 1912. East Ham. Technical College. London. Univ. College.)

FRANZ.

S. Loewe, *Über eine neue Gruppe von kolloiden Systemen, die Organosole der Lipide*. Nach den Unterss. des Vfs. (vgl. auch Biochem. Ztschr. 42. 150; C. 1912. II. 1134) erweisen sich die *Lipide* als eine neue u. eigenartige Gruppe von Kolloiden. Im Gegensatz zu den hydrophilen Kolloiden vom Eiweißtypus sind die Lipide durch ihre Neigung zur (Kolloid-)Dispersion sowohl in wässrigem, wie in organischem Dispersionsmittel charakterisiert; sie sind also als amphophile Kolloide von jenen abzugrenzen. Ein weiteres Charakteristikum der Lipide bildet ihr starkes Adsorptionsvermögen für eine große Reihe von organischen Substanzen, sowohl in organischem, wie in wss. Dispersionsmittel. Entsprechend dem neuen, den Namen „Lipide“ gegebenen begrifflichen Inhalt, wäre insbesondere das Cholesterin aus der Reihe der Lipide auszuschalten. Des weiteren wäre von diesen echten Lipiden, zweckmäßig vielleicht unter dem Namen „Semikolloide“, eine Gruppe von semikolloiden Substanzen vom Typus des Thymols abzugrenzen, deren Dispersitätsgrad eine Funktion der Konzentration darstellt. Näheres vgl. Original. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 179—83. Oktober. [30/10.] 1912. Göttingen. Pharmakol. Inst.)

RONA.

A. Bontaric, *Der kritische Koeffizient und das Molekulargewicht der Stoffe beim kritischen Punkte*. Nach den Unterss. von GULDBERG ist die absolute Siedetemp. der verschiedensten Fl. ungefähr  $\frac{2}{3}$  der absoluten kritischen Temp. Da die Siedetemp. für alle Fl. korrespondierende Temp. sind, so müssen auch die Volumina

bei den Siedetemp. korrespondieren. Wenn also  $v$  das spezifische Volumen einer Fl. beim Siedepunkte,  $\varphi$  das kritische Volumen ist, so muß  $\frac{v}{\varphi}$  für alle Stoffe konstant sein. Nach der VAN DER WAALSSchen Theorie ist nun  $\varphi = 3b$ , so daß auch  $v$  und  $b$  einander proportional sein müssen. Als Mittel aus dreißig Bestat. ergab sich  $\frac{b}{v} = 1,20$ , wobei die Abweichungen 10% nicht überschritten.

Da  $v = \frac{M}{d}$  ist, wo  $M$  das Molekulargewicht und  $d$  das spezifische Gewicht der Fl. beim Siedepunkte ist, u. da nach der VAN DER WAALSSchen Theorie die kritische Temp.  $\Theta = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b \cdot R}$  und der kritische Druck  $\pi = \frac{a}{27 b^2}$  ist, so ergibt sich weiter  $\frac{\Theta}{\pi} = 0,1176 \cdot \frac{M}{d}$ , so daß sich der kritische Koeffizient  $\frac{\Theta}{\pi}$  aus dem Molekularvolumen der Fl. beim Siedepunkte berechnen läßt. Da das Molekularvolumen sich, wenigstens bei vielen organischen Verb., additiv aus dem Molekularvolumen der Atome berechnen läßt, so kann man auch den kritischen Koeffizienten eines Stoffes berechnen, wenn seine Molekularformel bekannt ist.

Wenn ein Stoff im kritischen Punkte nicht das Molekulargewicht  $M$ , sondern durch Polymerisation den Wert  $\alpha \cdot M$  hat, und wenn der Polymerisationsgrad unveränderlich ist, so ist das spezifische Volumen beim Siedepunkte  $\frac{\alpha \cdot M}{d}$ , u. es ergibt sich  $\frac{b}{\alpha \cdot M} = 1,2$  oder:  $\frac{b}{\mu} = 1,2 \cdot \alpha$ . Ist der Quotient  $b : \frac{M}{d}$  größer als 1,2, so ist auch  $\alpha$  größer als 1, und die Fl. ist polymerisiert, wie es beim Wasser, den Alkoholen, Thiophen zutrifft. Für die meisten Stoffe ist aber der Quotient  $b : \frac{M}{d} = 1,2$ , so daß in Übereinstimmung mit GUYE das Molekulargewicht der meisten Stoffe beim kritischen Punkte dasselbe wie im gasförmigen Zustande ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1080—82. [25/11.\* 1912.]) MEYER.

**Emil Baur und H. Ehrenberg, Über neue Brennstoffketten.** Nach den Verss. von TAITELBAUM und den daran geknüpften Überlegungen war es klar, daß die Schwierigkeiten bei der Herst. einer brauchbaren Brennstoffkette im wesentlichen nur durch Herst. einer gut arbeitenden reversiblen Sauerstoffelektrode überwunden werden können (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 300; C. 1910. I. 2006). Da nun geschmolzenes Silber ein gutes Lösungsvermögen für Sauerstoff besitzt, so lag es nahe, Elektroden aus geschmolzenem Silber zu verwenden, welche mit Sauerstoff, bezw. Luft gesättigt gehalten wurden. Als Kathode diente Kohle oder mit  $H_2$ , bzgl. CO unspülte spiralförmig gewickelte Drähte oder Röhren aus Pt, Fe, Ni oder Cu, als Elektrolyt geschmolzenes Na- oder K-Carbonat, Metasilicat und Borax. Die Ergebnisse waren relativ sehr günstig, besonders was die Wirksamkeit der Silber-Sauerstoffelektrode betrifft. Entzieht man dem geschmolzenen Ag den Sauerstoff, so sinkt die EMK. des Elementes auf Null, ein Beweis, daß tatsächlich der Sauerstoff elektromotorisch wirksam ist. Die Einzelheiten der Verss. müssen, im Original nachgelesen werden. Es gelang mit verschiedenen Zellen nahezu die theoretischen, nach thermodynamischen Prinzipien berechenbaren Spannungen (von der Größenordnung 1 Volt) zu erreichen. Auch bei beträchtlicher Stromlieferung waren diese Brennstoffelemente weitgehend polarisationsfrei. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1002—11. 15/11. [4/10.] 1912. Zürich. Eidgen. Polytechnikum.) SACKUR.



**A. Leduc**, *Anwendung des Lenzschen Prinzips auf die Erscheinungen bei der Ladung von Kondensatoren und auf die Erscheinungen der Magnetostraktion.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 853; C. 1911. I. 1672.) Der Vf. zeigt, daß eine Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen den Platten eines *Kondensators* nicht nur eine Erhöhung seiner Kapazität bewirkt, sondern alle unmittelbaren Faktoren von  $C$  (z. B. die Dicke des Dielektrikums) in dem Sinne verändert, der dieser Kapazitätserhöhung günstig ist. Eine zu große Verallgemeinerung des LENZschen Prinzips, d. h. seine Anwendung auf alle nur indirekt mit der Kapazität in Zusammenhang stehenden Faktoren ist nicht zulässig. — Der Inhalt der vorliegenden Arbeit entzieht sich im Einzelnen wegen seines mathematischen Charakters auszugsweiser Wiedergabe. (Ann. Chim. Phys. [8] 27. 392—412. Nov. 1912.) BUGGE.

**Édouard Branly**, *Intermittierende Leitfähigkeit dünner dielektrischer Schichten.* Die Leitfähigkeit, die ein „Radiokonduktor“ unter dem Einfluß von oszillatorischen Induktionsströmen zeigt, ist nach Ansicht des Vfs. die Leitfähigkeit der dünnen, zwischen den beiden Konduktoren liegenden Schichten des Dielektrikums, und die im Einzelnen beobachteten Erscheinungen sind charakteristisch für die Leitfähigkeit von sehr dünnen Dielektrics. Diese Hypothese wird bestätigt durch Vers. mit dünnen Schichten von Guttapercha, Kolloidium, Celluloid, Paraffin etc., deren Leitfähigkeit sich mit ihrem Druck verändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 933—39. [11/11.\*] 1912.) BUGGE.

**William Duane**, *Die Wirkung eines Magnetfeldes auf Ionisationsströme.* Vorliegende Arbeit ist zum Teil schon an anderer Stelle referiert worden; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 336; C. 1911. II. 1196. — Die vom Vf. ausgeführte Unters. der Wrkg. eines *Magnetfeldes* auf *Ionisationsströme*, bei der die Ionisation durch *X-* und *Radiumstrahlen* erzeugt wurde, führte zu folgenden Schlüssen: Alle negativen *Ionen* sind *korpuskular*, d. h. ihre Masse ist von einer Größenordnung, die bedeutend kleiner ist als diejenige der Masse der positiven Ionen (auch beim Wasserstoff). Keines der positiven Ionen in Luft hat eine Masse, die kleiner ist als die Masse eines Stickstoffatoms. Das Verhältnis  $e/m$  wurde für die *Atome und Moleküle von Stickstoff und Sauerstoff* angenähert zu 700, 612, 350 u. 306 gefunden; es müssen also viele positive Ionen in der Luft Massen von der Größenordnung der Masse der Atome und Moleküle des Stickstoffs und Sauerstoffs besitzen. Im *Wasserstoff* ist das Verhältnis  $e/m$  für eine große Anzahl positiver Ionen größer als 700; die Masse dieser Ionen muß also, wenn die Masse nicht sehr groß ist, viel kleiner als diejenige des Stickstoffatoms sein. (Le Radium 9. 342—47. Oktober 1912. Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

**Fred. F. Fitzgerald**, *Das elektrische Leitvermögen von Lösungen in Methylamin und Äthylamin; die Fluidität von Ammoniak, Methylamin und Schwefeldioxyd und die Fluidität gewisser Lösungen in diesen Lösungsmitteln.* I. *Leitvermögen von Lösungen in Methylamin und Äthylamin.* Nach GIBBS (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1389; C. 1909. II. 1726) zeigen die Lsgg. von Silbernitrat in Methylamin unerwartete Unregelmäßigkeiten, da das molekulare Leitvermögen bei zunehmender Verd. konz. Lsgg. zuerst durch ein Maximum geht, dann aber durch ein Minimum, um sich schließlich einem maximalen Endwerte wie bei den wss. Lsgg. zu nähern. Zur weiteren Unters. dieser Erscheinung wurde die Leitfähigkeit der Lsgg. von Silbernitrat, Kaliumjodid, Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Natriumnitrat, Mercurijodid und *m*-Dinitrobenzol in Methylamin, von Silbernitrat, Lithiumchlorid u. Äthylammoniumchlorid in Äthylamin untersucht. Sowohl die Leitfähigkeiten der Methyl- wie auch die der Äthyllsgg. zeigen ein Maximum, ein Minimum konnte aber nur bei den

Methylaminlsgg. beobachtet werden. Das Endmaximum konnte wegen der hierzu erforderlichen extrem hohen Verdünnung der Lsgg. nicht realisiert werden.

II. *Die Fluiditäten von Ammoniak, Methylamin und Schwefeldioxyd.* Die D. des Methylamins bei 0° wurde zu 0,6864 bestimmt u. seine Fluidität, bezogen auf W. von 0°, zu 423,1. Die D. des fl. Ammoniaks bei -33,5° ist 0,6823 und seine Fluidität 376,0. Für Schwefeldioxyd werden bei -33,5, -10,5 und +0,1° die DD. 1,5174, 1,4613 und 1,4350 und die Fluiditäten 181,6, 233,4 u. 254,1 bestimmt. Nach WALDEN ist für eine große Anzahl von Lsgg. seines Normalelektrolyten Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen Lösungsmitteln das Produkt aus der inneren Reibung  $\eta$  des Lösungsmittels und der maximalen molekularen Endleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$  eine Konstante, deren Wert bei 0,650 liegt. Für NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> ist aber das Prod.  $\eta \cdot \Lambda_{\infty}$  fast gleich 1 und nur wenig kleiner als für W.

III. *Die Fluidität und Dichte von Lösungen in Methylamin und in flüssigem Ammoniak.* Zur Best. der inneren Reibung mußten besondere Formen des Viscosimeters angewendet werden. In Methylaminlsg. wurde die D. und Fluidität von KJ, AgNO<sub>3</sub>, m-Methoxybenzolsulfamid, Harnstoff, Rohrzucker, Silberjodid, 1,2,4-Dinitroanilin, NaNO<sub>3</sub> u. LiCl bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, in einer Lsg. von fl. NH<sub>3</sub> wurden ebenso KJ, NaNO<sub>3</sub>, AgJ, Rohrzucker, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4NH<sub>3</sub>, Harnstoff, NH<sub>4</sub>Br und AgNO<sub>3</sub> gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben. (Journ. of Physical Chem. 16. 621—61. Nov. [Mai] 1912. STANFORD University, Californien.) MEYER.

W. Nernst, *Der Energieinhalt der Gase.* Der Vortragende faßt kurz unsere theoretischen Kenntnisse über den Energieinhalt der idealen Gase zusammen und skizziert die in seinem Institut ausgearbeiteten Methoden zur Best. der *spezifischen Wärmen der Gase* bei hohen und tiefen Temp. Es ergibt sich, daß die klassische Gastheorie durch die Quantenhypothese ergänzt werden muß. Auf diese Weise erhält man befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. (Physikal. Ztschr. 13. 1064—68. 1/11. [18/9.\*] 1912. Votr. Naturforscherversamml. Berlin.) SACKUR.

Arthur S. Elsenbast und George E. Grant, *Das zweite Positiv.* Bei Vorbereitungen einer Unters. über Solarisation konnte bei verhältnismäßig kurzen Expositionen das Auftreten eines zweiten Negativs beobachtet werden, dem ein zweites Positiv u. ein drittes Negativ folgten. Eine genauere Unters. ergab, daß das zweite Positiv, wenn es überhaupt existiert, eine sehr lange Exposition selbst bei sehr hellem Licht erfordert. Häufig wird zuerst ein falsches erstes Positiv oder ein falsches Zwitterbild erhalten. Die Ursache hierfür liegt vielleicht in der Homogenität der Emulsion. Bei langen Expositionen erhält man häufig recht erhebliche Unterschiede zwischen verschiedenen Packungen derselben Platte und sogar zwischen verschiedenen Platten derselben Packung. (Journ. of Physical Chem. 16. 662—68. Nov. 1912. CORNELL University.) MEYER.

Léon und Eugène Bloch, *Über die Ionisation der Luft durch den Quecksilberbogen unter Quarz.* (Vgl. S. 5.) Der Bogen der Quarzquecksilberlampe (COOPER HEWITT) besitzt die Fähigkeit, die Luft zu ionisieren. Die Messungen ergaben die Ggw. von kleinen Ionen mit der mittleren Beweglichkeit 1 cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1076—78. [25/11.\* 1912].) BUGGE.

Georges Claude, *Über die Erscheinungen der Pseudoresonanz.* Bei Verss. mit leuchtenden Neonröhren beobachtete der Vf. folgende Erscheinung: In einen Stromkreis wurden bei einer Wechselstrompotentialdifferenz von 4000 Volt serienweise

ein Kondensator von 0,67 Mikrofarad, ein Ampèremeter und eine Anzahl von Neonröhren (7,50 m lang, 4 cm Durchmesser) geschaltet. Auffallenderweise nahm die Stromintensität mit der Zahl der Neonröhren zu, indem sie von 0,7 Ampère ohne Neonröhre, über 0,88 Ampère bei einer Neonröhre, auf 1,26 Ampère bei vier Neonröhren stieg. Eine fünfte Röhre bewirkte wieder eine leichte Abnahme der Intensität. Der Vf. gibt eine Erklärung für diese als *Pseudoresonanz* bezeichnete Erscheinung; Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 968—71. [11/11.\* 1912].) BUGGE.

J. Stark, *Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Zur Kritik von Veröffentlichungen des Herrn H. Kauffmann* (vgl. z. B. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 481; C. 1912. II. 316). Die Hypothese KAUFFMANNs, nach welcher die Fluorescenzfähigkeit eine Eigenschaft des Moleküls und durch die Art der Bindungen zwischen den Atomen bedingt ist, ist falsch, da sie den Tatsachen widerspricht. Es ist zweifellos festgestellt, daß auch einatomige Gase, z. B. Hg-Dampf, fluorescieren können. Die Fluorescenz der verschiedenen Stoffe unterscheidet sich nur durch ihre Intensität, sowie durch die Wellenlänge des Fluorescenzspektrums, die Fluorescenz ist also eine Eigenschaft des einzelnen Atoms, dem stets die Fähigkeit, in Banden zu absorbieren oder zu fluorescieren, zukommt. Auch die Ansicht KAUFFMANNs, daß bei seinen Verss. eine direkte Umwandlung von Teslaschwingungen in Fluorescenzlicht vorliegt, ist falsch. Das beobachtete Leuchten ist nichts anderes, als das Leuchten, das stets bei elektrischen Entladungen in Gasen erzeugt wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 1011—14. 15/11. [6/10.] 1912. Aachen. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Schwvers, *Halogenderivate und Refraktionskonstante*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 525—43; C. 1912. II. 2016.) In den vorhergehenden Unterss. hatte sich ergeben, daß die Änderungen der D. u. des Brechungsindex von Mischungen, deren eine Komponente ein Halogenderivat ist, einander nicht proportional sind, daß bei ihnen also der Ausdruck  $\frac{C_n}{C_n} = A$  nicht mehr als „Refraktionskonstante“ bezeichnet werden kann, da er mit der Konzentration sich ändert. Diese Erscheinung wurde nun weiter verfolgt.

Übereinstimmend mit früheren Vermutungen ergab sich, daß bei den *Mischungen aus Chloroform und Alkohol* eine Verkleinerung des Brechungsindex stattfindet, und daß die Änderungen von  $-C_n$  mit der Konzentration durch eine ganz regelmäßige Kurve dargestellt werden. Die  $C_n$ -Kurve hat einen ganz anderen Verlauf, so daß sich eine „Refraktionskonstante“ nicht berechnen läßt.

Es wurden weiterhin Gemische von *Aceton mit Bromäthyl, Dichloräthan, Chloroform, von Essigsäure mit Butylbromid, Dichloräthan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff* auf ihre DD. und Brechungsindices hin untersucht. Während sich aber bei den Acetonmischungen  $C_n$  und  $C_n$  vollständig unsymmetrisch zueinander mit der Konzentration ändern, bleibt bei den Essigsäuremischungen die Refraktionskonstante  $A = \frac{C_n}{C_n}$  einigermäßen konstant.

Zur Erklärung dieser Anomalien wird wiederum auf die Anschauungen J. TRAUBES u. TH. W. RICHARDS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 283—91; C. 1912. II. 479) zurückgegriffen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 610—54. 19/10.\* [Aug.] 1912. London u. Lüttich.) MEYER.

Constantin Zakrzewski, *Über die Dispersion einiger Metalle im sichtbaren Spektrum*. Dritte Mitteilung. (Vgl. Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A.

116—25; C. 1910. II. 1857.) Bei der Best. der *optischen Konstanten* der Metalle mißt man gewöhnlich bei einem Einfallswinkel die beiden Elliptizitätselemente des an einem Metallspiegel reflektierten Lichtes. Als Elemente kann man die relative Phasendifferenz und das Amplitudenverhältnis der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponenten, oder auch die Lage u. das Achsenverhältnis der resultierenden Ellipse benutzen. Die Genauigkeit der auf diesem Wege erhaltenen Resultate ist in hohem Maße von der Beschaffenheit des Spiegels abhängig, da die verunreinigenden Oberflächenschichten und die infolge mangelhafter Politur zurückbleibenden Risse die Elliptizitätselemente stark beeinflussen.

Vf. versucht, die optischen Konstanten aus den bei zwei oder mehreren Einfallswinkeln gemessenen Phasenunterschieden allein zu bestimmen, und dann wäre überhaupt die Notwendigkeit der Anwendung hochpolierter Spiegel nur auf jene Fälle beschränkt, in welchen größere Genauigkeit wünschenswert erscheine. Auch lassen sich die *Extinktionskoeffizienten* mit Genauigkeit ermitteln, so daß die Resultate sich entweder gar nicht oder, nur ganz unerheblich von den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen unterscheiden. Aus Verss. an *Silber* (nach den Messungen von DRUDE), sowie an *Nickel* u. *Zink* konnte der Vf. zeigen, daß die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Phasenunterschieden innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen; beim Zink sind diese Differenzen etwas größer, was wohl seinen Grund in der krystallinischen Struktur der Spiegeloberfläche hat, da bekanntlich in diesem Falle die optischen Konstanten von dem Einfallswinkel abhängig sind. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe A. 842—49. 29/10. [Oktober] 1912. Krakau. Physikal. Inst. d. Univ.) FISCHER.

M. v. Smoluchowski, *Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene*. In den letzten Jahren ist eine große Reihe von Beobachtungen gemacht worden, die der klassischen Thermodynamik auf den ersten Blick zu widersprechen scheinen, z. B. BROWNSche Bewegung, die SCHWEIDLERschen Schwankungen u. die kritischen Trübungen etc. Ein eigentlicher Widerspruch liegt jedoch nicht vor, da sich die thermodynamischen Sätze nur auf Mittelwerte beziehen. Die kinetische Theorie der Materie vermag unter Benutzung der statistischen Methoden die fraglichen Erscheinungen quantitativ vorherzusagen und zu erklären. Dies wird in einer im Referat nicht näher wiederzugebenden Weise ausführlich dargetan. (Physikal. Ztschr. 13. 1069—79. 1/11. 1912. Vortr. Naturforscherversamml. [18/9.\* 1912.] Lemberg.) SACKUR.

P. Debye, *Zur Theorie der spezifischen Wärmen*. Die Formel von EINSTEIN gibt bekanntlich den Verlauf der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temp. nicht genau wieder, besser erfüllt diesen Zweck die Formel von NERNST-LINDEMANN, der allerdings die theoretische Begründung fehlt. Dem Vf. ist es gelungen, auf theoretischem Wege eine Formel abzuleiten, die mit der Erfahrung gut übereinstimmt. Zu diesem Zwecke nimmt er an, daß in einem festen Körper die Atome nicht wie bei EINSTEIN mit konstanter Frequenz schwingen, sondern daß die Schwingungszahlen der einzelnen Atome ein Spektrum bilden. Die Zahl der Linien ist jedoch nicht unbegrenzt, sondern bei einem Körper von  $N$  Atomen gleich  $3N$ . Das Spektrum hat daher eine obere Grenze ( $\nu_{\infty}$ ). Es läßt sich beweisen, daß der Energieinhalt u. die spez. Wärme für jede Temp. nur durch diese eine Konstante  $\nu_{\infty}$  bestimmt wird, die von Stoff zu Stoff verschieden ist u. sich aus den elastischen Eigenschaften berechnen läßt, u. zwar aus der Kompressibilität und dem Verhältnis: Querdehnung zu Längsdehnung. Mit anderen Worten kann man dieses Resultat auch folgendermaßen aussprechen: Für einatomige Körper gibt

es eine charakteristische Temp  $\Theta$ , die dadurch definiert ist, daß die spezifische Wärme der einatomigen Stoffe eine universelle Funktion des Quotienten  $\frac{\Theta}{T}$  ist.

Die NERNST-LINDEMANNsche Formel ergibt sich als eine praktisch ausreichende Näherungsgleichung der streng gültigen Formeln. Sie weicht nur bei sehr tiefen Temp. von dem wahren Verlaufe der Molekularwärmen ab. Bei diesen Temp. verschwindet nämlich die spez. Wärme nicht nach einer Exponentialfunktion mit der Temp., sondern verläuft der dritten Potenz der Temp. proportional. Der Energieinhalt ist daher bei tiefen Temp. der 4. Potenz der Temp. proportional, ebenso wie die Energie der schwarzen Strahlung (STEFAN-BOLTZMANNsches Gesetz).

Für Diamant, Kupfer, Aluminium, Silber u. Blei werden die neuen theoretischen Formeln an der Erfahrung geprüft, für die letztgenannten Metalle auch der Zusammenhang mit den elastischen Konstanten. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. (Ann. der Physik [4] 39. 789—839. 12/11. [24/7.] 1912. Zürich.)

SACKUR.

T. Estreicher und M. Staniewski, *Über die spezifische Wärme einiger Elemente bei niedrigen Temperaturen.* Nach der früher angegebenen Mischungsmethode (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 349—51; C. 1910. II. 1737) wurde die spezifische Wärme einiger weiterer Elemente bestimmt. Als Calorimeterflüssigkeit diente einerseits W., andererseits Toluol, für welches die spezifische Wärme zwischen den mittleren Temp. 14—17,5° im Mittel zu  $0,4015 \pm 0,0003$  Cal. neu bestimmt wurde.

Für die mittlere spezifische Wärme des Broms wurde zwischen  $-192^{\circ}$  u.  $-80^{\circ}$   $-0,0727$  gefunden, bei Verwendung von Wasser als Calorimeterflüssigkeit und  $0,07016$  Cal. für Toluol als Calorimeterflüssigkeit; letztere Zahl halten die Vff. für richtiger. Für Jod wurde gefunden: zwischen  $-191^{\circ}$  bis  $-80^{\circ}$   $-0,0454$ ;  $-90^{\circ}$  bis  $+17^{\circ}$   $-0,04852$ ; für Na: zwischen  $-191^{\circ}$  und  $18^{\circ}$   $-0,25887$ ; zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+17^{\circ}$   $-0,27142$ . Das Na wurde für die Messungen in kleine Leinwandsäckchen eingenäht, in einem weiten Reagensglas unter Toluol geschmolzen und ausgepreßt; die Verunreinigungen bleiben im Säckchen zurück, und das Metall sammelt sich über dem Säckchen und bildet nach dem Erstarren einen kompakten Zylinder von 12—30 g. Dieser Zylinder wurde herausgenommen, rasch oberflächlich mittels Filtrierpapier abgetrocknet und in ein gewogenes Stanniolblatt eingewickelt, dessen Enden dicht zugedreht wurden. Eine solche Einschließung schützt das Metall sehr gut vor der Oxydation.

Das Kalium wurde für die Best. auf dieselbe Weise vor Oxydation geschützt wie das Na, doch erwies sich eine Beschwerung mittels eines Bleistückchens unumgänglich, da die D. des K derjenigen des Toluols beinahe gleich ist, und das Metall ohne Beschwerung in der Calorimeterflüssigkeit nicht untertauchen wollte. Als mittlere spezifische Wärme wurde erhalten: zwischen  $-191^{\circ}$  und  $+18^{\circ}$   $-0,16081$ ; zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+18^{\circ}$   $-0,16771$ . Die spezifische Wärme ändert sich nicht so stark mit der Temp. wie die des Na.

Für Mangan, welches nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. bereitet war, fanden die Vff. folgende Werte: zwischen  $-188^{\circ}$  und  $+13^{\circ}$   $-0,09455$ ; zwischen  $-79,2^{\circ}$  u.  $+15^{\circ}$   $-0,10906$ . (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe A. 834—41. 29/10. [Oktober] 1912. Freiburg i. Schweiz. II. Chem. Inst. d. Univ.) FISCHER.

E. Baud, *Kryoskopische Untersuchungen.* Infolge der Unters. von W. LOUGUINE u. G. DUPONT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 904—9; C. 1912. II. 1902) über die Kryoskopie im Paraldehyd sieht sich Vf. veranlaßt, einige Ergebnisse früherer Unters. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 89—116; C. 1912. II. 1326) eingehender darzustellen. Es wird die Form der Schmelzkurven diskutiert, die bei

normalen, sich ohne Wärmetönung bildenden Gemischen nicht geradlinig, sondern konkav zur Temperaturachse verlaufen und so der logarithmischen kryoskopischen Gleichung BAUDS:  $\Delta t = K \lg x \cdot T_2$  besser als der üblichen entsprechen. Treten Abweichungen von dieser konkaven Form auf, so ist dies auf Assoziationen im Lösungsmittel zurückzuführen. Dann ist auch, wie früher gezeigt wurde, die Dissoziationswärme der Assoziationsprodukte zu berücksichtigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 945—50. 20/11. [12/10.] 1912.) MEYER.

H. Rebenstorff, *Zur Selbstentzündung des Phosphors*. Die Selbstentzündung des Phosphors zeigt Vf., indem er auf eine Reihe Filtrierpapierstückchen je einen Tropfen einer Lsg. von P in  $CS_2$  bringt; einige Sekunden nach dem Eintritt des ursprünglichen Aussehens des Papiers erfolgt die Entzündung. In reinem Sauerstoff tritt bekanntlich keine Selbstentzündung ein; dies zeigt man ebenfalls mit solchen Papierstückchen, die sich in einem mit O gefüllten Gefäß erst entzünden, wenn der Partialdruck des O durch Diffusion, Ausgießen oder Absaugen genügend vermindert ist. In reinem O bleibt auch das Leuchten des P aus. Durch elektrische Spitzenentladung wird die Indifferenz des P in reinem O nicht aufgehoben; dagegen traten mehrfach Selbstentzündungen ein, als mit O aus  $KClO_3$  u. Braunstein gearbeitet wurde. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 301—2. Sept. 1912. Dresden.) FRANZ.

## Anorganische Chemie.

F. Krüger, *Über Ozonbildung durch Lenardstrahlen* (nach gemeinsam mit M. Moeller angestellten Versuchen). Zur Prüfung der bereits referierten Hypothese über die Ursache der Ozonbildung wurde die durch sehr kräftige Lenardstrahlen gebildete Ozonmenge u. gleichzeitig die erzeugte Ionisation gemessen (vgl. NERNST-Festschrift, S. 240; C. 1912. II. 998). Die Bestimmung des Ozons erfolgte mittels der ebenfalls referierten Methode der Lichtabsorption. Wider Erwarten ergab sich zunächst, daß die Zahl der entstehenden  $O_3$ -Molekeln weit größer war als die der durch den Sättigungsstrom gleichzeitig meßbaren Ionen. Wurde aber die unter gleichen Bedingungen in reinem Stickstoff erzeugte Ionisation gemessen, so ergab sich ein höherer Betrag, als in Sauerstoff, der ungefähr der in diesem erzeugten Ozonmenge entsprach. Da nun die Zahl der entstehenden Ionen bei vollständiger Absorption der erregenden Strahlung von der Natur des Gases unabhängig ist, so scheint die Messung des Sättigungsstromes in Sauerstoff wegen der hier eintretenden chemischen Rk. kein Maß für die Zahl der primär losgelösten Elektronen zu sein, da offenbar die Ozonbildung mit einem Verschwinden von Ionen parallel geht. Man kann daher in den Versuchen eine Bestätigung der Hypothese sehen, daß die Auslösung eines Elektrons maßgebend für die Ozonbildung ist. (Physikal. Ztschr. 13. 1040—43. 1/11. 1912. Vortr. Naturforscherversammlung. [17/9.\* 1912.] Danzig.) SACKUR.

K. Bornemann, *Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds*. (2. Mitteilung.) Anhang: *Erwiderung an Herrn Richarz*. Die kürzlich veröffentlichten Messungen über das Potential des Wasserstoffsuperoxyds (NERNST-Festschrift, S. 118; C. 1912. II. 998) machen eine Neuberechnung der früher angestellten Berechnungen über die Stabilität des  $H_2O_2$  notwendig (Ztschr. f. anorg. Ch. 34. 1; C. 1903. I. 615). Diese wird nunmehr mitgeteilt; es ergibt sich z. B., daß eine 1-n. Lsg. von  $H_2O_2$  mit  $H_2O$  u. Sauerstoff von einem Drucke von  $10^{-40}$  Atm. im Gleichgewicht steht. Daraus folgt, daß  $H_2O_2$  ein außerordentlich starkes Oxydationsmittel ist. In einem Anhang werden einige Angriffe von RICHARZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 75; C. 1903.

II. 1265) energisch zurückgewiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 33—40. 15/10. [23/7.] 1912. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie. Techn. Hochsch.)

SACKUR.

P. W. Bridgman, *Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck*. Vf. untersuchte das Verhalten von W. bei Drucken bis 12 000 kg/qcm und Temp. zwischen  $-22^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ , von Eis bei Drucken bis 20 500 kg/qcm und Temp. zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+78^{\circ}$ . Die bekannte Anomalie in der Ausdehnung des W. zwischen 0 und  $50^{\circ}$  (das Maximum derselben liegt bei  $-10^{\circ}$ ) verschwindet bei höheren Drucken. Bei noch höheren Drucken (5000 bis 8000) tritt eine neue Anomalie (Ausdehnung beim Abkühlen) in der Nähe von  $20^{\circ}$  auf, welche bei höheren Temp. und Drucken zum Verschwinden gebracht wird. Die Kompressibilität des W. bei höheren Drucken ist größer als die Formel von VAN DER WAALS, bezw. von TUMLIRZ (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 118. [Abt. IIa.] 1. [1909]) verlangt. Weiter wurden zwei neue, bisher nicht bekannte Formen von Eis (*Eis V* und *Eis VI*) aufgefunden, von denen eine (*Eis VI*) unter geeigneten Drucken oberhalb  $0^{\circ}$  bestehen kann. Von 6 möglichen stabilen Tripelpunkten wurden 5 gefunden, und von 11 möglichen stabilen Umwandlungslinien wurden 10 untersucht; der sechste Tripelpunkt und die elfte Gleichgewichtslinie liegen bei so niedrigen Temp. und bei so hohen Drucken, daß die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ihre Feststellung praktisch unmöglich machte. Die von TAMMANN aufgefundenen Formen *Eis I*, *Eis II* und *Eis III* wurden bestätigt; dabei wurde auch die von TAMMANN nicht beobachtete Umwandlungskurve von *Eis II* in *Eis III* aufgefunden. Das von TAMMANN gefundene *Eis IV* wurde dagegen nicht beobachtet, so daß seine Existenz noch zweifelhaft bleibt. Ferner fand Vf. im Stabilitätsgebiet von *Eis V* noch eine instabile Form, von der ein zugehöriges Stabilitätsgebiet nicht gefunden wurde. Tripelpunkt W.-*Eis I*-*Eis III* bei  $-22^{\circ}$  u. 2115 kg/qcm; *Eis II*-*Eis III*-*Eis I* bei  $-34,7^{\circ}$  und 2170 kg/qcm; *Eis V*-*Eis III*-W. bei  $-17^{\circ}$  und 3530 kg/qcm; *Eis V*-*Eis II*-*Eis III* bei  $-24,3^{\circ}$  und 3510 kg/qcm; *Eis VI*-*Eis V*-W. bei  $+0,16^{\circ}$  und 6380 kg/qcm. Alle Formen mit Ausnahme des gewöhnlichen Eises sind dichter als W. Das beobachtete Existenzgebiet von *Eis VI* ist fast fünfmal größer als das der anderen Modifikationen. Da auch der Verlauf der Kurven der Erstarrung und der Volumänderung so regelmäßig ist, daß man sie ohne Schwierigkeiten zu unbegrenzten Drucken u. Temp. ausdehnen könnte, so scheint mit *Eis VI* die definitive Modifikation erreicht zu sein.

Während es unmöglich ist, eine kristallisierte Phase in bezug auf ihre Schmelze zu überhitzen, kann die Gleichgewichtskurve fest-flüssig leicht in umgekehrter Richtung überschritten werden und ebenso die Gleichgewichtskurven zwischen den verschiedenen festen Modifikationen. Dabei besteht eine Neigung zur Ausscheidung derjenigen Modifikation, welche bei dem vorübergehenden Versuch ausgeschieden wurde. Dies ist besonders auffällig bei *Eis V*; während dasselbe anfangs nicht direkt aus W., sondern nur auf dem Umweg über *Eis VI* mit beträchtlicher Unterkühlung erhalten wurde, konnte *Eis V* später mit sehr geringer Unterkühlung direkt aus W. abgeschieden werden. Diese Disposition, zu reagieren, hängt sowohl von der Zeit als von der Entfernung des Druckes vom Gleichgewichtsdruck ab; sie geht verloren, wenn inzwischen eine dritte Modifikation auftritt. Bei den Umwandlungen flüssig-fest hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung sowohl von der Modifikation wie von der Reaktionswärme ab. Bei den Umwandlungen fest-fest zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit einen außerordentlich hohen Temperaturkoeffizienten, obwohl die Reaktionswärme praktisch von der Temp. unabhängig ist; die Geschwindigkeit ist am größten (oft explosionsartig) in der Nähe eines Tripelpunktes.

Während *Eis I*, *Eis III* und *Eis V* in jeder Hinsicht ein Verhalten zeigen,

welches die Theorie TAMMANN'S bezüglich der vollständigen Gleichgewichtskurve zwischen flüssigem und festem Stoff zu bestätigen scheint, verhält sich Eis VI gänzlich abweichend. Die Kurve der Volumänderung geht nicht durch Null, sondern zeigt vorher einen Wendepunkt. Die Gleichgewichtskurve flüssig-fest muß daher ohne kritischen Punkt bis zu unbegrenzten Drucken u. Temp. ansteigen. Eben- sowenig wie die Theorie TAMMANN'S entspricht die Theorie VAN LAARS bei hohen Drucken der Wirklichkeit. Vf. vermutet, daß bei hohen Drucken (oberhalb 10 000 kg/qcm) ein neuer Effekt auftritt, der vielleicht mit der Kompressibilität der Atome zusammenhängt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 377—455. 3/10. [29/5.] 1912. Cambridge [Mass.] JEFFERSON Physical Lab., HARVARD-Univ.) GROSCHEFF.

H. H. Willard, *Die Herstellung von Perchlorsäure*. Die Herst. reiner *Perchlorsäure*,  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus Ammoniumperchlorat und verd.  $\text{HNO}_3$  unter Zusatz von  $\text{HCl}$  ergibt die besten Resultate. In einem Zweiliterkolben werden 500 g  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , 600 g W., 410 g  $\text{HNO}_3$  (68—70%ig) zum Kochen erhitzt und mit 105 g 37%ig.  $\text{HCl}$  langsam versetzt. Durch Abdestillieren wird die Perchlorsäure in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Dest. wird am besten bei einem Druck von 200 mm ausgeführt. An gasförmigen Nebenprodd. entstehen hauptsächlich  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}$  neben wenig  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NOCl}$ . Die S. in der Form als Dihydrat ist weder giftig, noch explosiv und äußerst stabil. Die meisten Salze sind l. in W., A. und Aceton und sind für elektrochemische Arbeiten gut verwendbar, da dieselben keine Reduktion bei der Elektrolyse erfahren. Die S. kann für titrimetrische Zwecke zur Herst. von Standardlsgg. der Acidimetrie dienen. Sie kann an Stelle von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Permanganattitrationen Verwendung finden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1480—85. November [30/8.] 1912. Ann Arbor, Mich.) STEINHORST.

F. Russ, *Stickstoffoxydation und aktiver Stickstoff*. Die Frage nach der Verschiebung des *elektrischen Gleichgewichtes*, d. h. der Konzentrationen bei der *B. von Stickoxyden im elektrischen Flammenbogen*, mit sinkender Temp. veranlaßte den Vf. die Stickstoffoxydation bei kalten Entladungen, wie sie durch stille, bezw. Glimmentladung gegeben sind, zu verfolgen. Diese Entladungsformen bilden in Luft gleichzeitig Ozon und Stickoxyde. Das Stickoxydgleichgewicht liegt bei stiller Entladung sehr niedrig, es läßt sich aber eine weitgehende Oxydation zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  auch hier erzielen. Diese Stickstoffoxydation wird durch elektrisch-chemische Kupplung herbeigeführt, indem die durch die Entladung gebildeten Stoffe  $\text{NO}$  u.  $\text{O}_3$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  reagieren, wodurch das Gleichgewicht für Stickoxyd gestört wird, das sich so lange nachbilden kann wie Ozon vorhanden ist. Nachher zerfällt  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ . Neu gebildetes Ozon kann dann nicht mehr nachgewiesen werden, da es sofort zur Oxydation der niederen Oxyde verbraucht wird. Die bei stiller Entladung einsetzende Nachrk. tritt auch in der Luftflamme auf, ist aber chemisch hier nicht nachweisbar. Man kann annehmen, daß in allen Fällen die primären Rkk. in der leuchtenden Strombahn qualitativ gleich sind. In der Strombahn werden durch Elektronenstoß Moleküle in Atome gespalten u. Atom- und Molionen gebildet. Der sich endlich einstellende Zustand wird von Temp. u. Druck der die Strombahn umgebenden Zonen, bezw. deren Gradienten abhängig sein. Hier können neue Körper gebildet werden, andere zerfallen. Bei stiller Entladung liegen die thermischen Verhältnisse für die Stabilisierung der in und außerhalb der Strombahn gebildeten Stoffe jedenfalls am günstigsten. Im ungekühlten Lichtbogen von Atmosphärendruck schließlich wird das elektrisch gebildete Stickoxyd sich auf das thermische Gleichgewicht der hohen Temp. der die Strombahn umgebenden Zone rasch einstellen. Primäre Ozonbildung ist aber auch hier durch starke Abschreckung des Bogens nachweisbar. In allen Fällen ist



demnach zwischen primären Rkk., die sich zwischen den durch Elektronenstoß, bzw. Strahlung gebildeten Individuen vollziehen, und sekundären Rkk., die außerhalb der Strombahn vor sich gehen, zu unterscheiden. Auch bei O-armem Stickstoff läßt sich unter bestimmten Bedingungen außerhalb der Strombahn ein offenbar in dieser gebildetes Prod., der *aktive Stickstoff*, kurze Zeit erhalten. Der Vf. bespricht am Schluß die Eigenschaften, die Erzeugung und die Rkk. dieses aktiven Stickstoffs. Die Rolle, welche dem aktiven N bei der Stickstoffoxydation zukommt, ist noch nicht geklärt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 316—17. 1/12. [10/2.\*] 1912.)

JUNG.

Alfred Stock, George E. Gibson und Erich Stamm, *Die Dichte des Phosphordampfes*. Bei Temp., welche dem Kp. des farblosen P (ca. 280°) nahe liegen, entspricht die D. des P-Dampfes der Molekularformel  $P_4$ . Die Molekulargröße bei höheren Temp. läßt sich aus der Dampfdichte bei wechselnden Drucken leicht errechnen, sofern bei dem Zerfall im wesentlichen Moleküle einer Größe, etwa  $P_2$ , gebildet werden. Für eine solche Berechnung muß die Abhängigkeit der Phosphordampfdichte von der Temp. genau bekannt sein. Derartige einwandfreie Dampfdichtenbest. lassen sich bei dissoziierenden Substanzen ausführen, wenn man die letzteren in ganz geschlossenen App. erhitzt und die den einzelnen Temp. entsprechenden Gasdrucke mit dem Spiralmanometer von LADDENBURG, LEHMANN oder noch besser mit dem von GIBSON konstruierten *Membranmanometer* mißt. — Dieses letztere besteht aus einer aus Quarz hergestellten flachen, durch eine sehr dünne, ebene Membran abgeschlossenen Dose, deren Inneres mit dem Vers.-App. verbunden ist. Entsprechend den auf ihren beiden Seiten herrschenden Druckdifferenzen bewegt sich die Membran, u. ihre Bewegungen werden mit Hilfe einer Spiegelablesevorrichtung gemessen. Zweckmäßiger benutzt man das Manometer als Nullinstrument, indem man die Dose mit einem geschlossenen Hilfsraum umgibt, in welchem man den Druck so einstellt, daß er dem im Innern der Manometerdose herrschenden gleich wird. Der Druck im Hilfsraum wird alsdann mit einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer gemessen. Für die Best. brachte man in ein mit dem Membranmanometer verbundenes Quarzgefäß von ca. 18 cem Inhalt soviel reinen P, daß er bei etwa 200° vollständig in Dampf überging. Nun wurde die Temp. langsam stufenweise bis gegen 750° gesteigert und von Zeit zu Zeit Temp. und Druck gemessen. Nach Beendigung der Messungen destillierte man den P in ein kleines am App. befindliches Quarzröhrchen und bestimmte dessen Gewicht. — Es ergab sich, daß der Phosphordampf zwischen 500 und 700° bei den in Frage kommenden Drucken die der Molekulargröße  $P_4$  entsprechende D. hat und den Gasgesetzen folgt. Eine nennenswerte Dissoziation findet hier noch nicht statt. Auf Grund dieser Tatsache konnte man bei den Hauptverss. die M. des P aus den bis 700° gemessenen Drucken berechnen. — Für die Verss. bei höheren Temp. erfuhr die Apparatur insofern eine Änderung, als das Manometer konstant auf ca. 465° gehalten wurde. Der aus durchsichtigem Quarz hergestellte App. wird im Orig. an Hand einer Fig. beschrieben. Zur Füllung des App. mit P wurde soviel gereinigter roter P in einem offenen Quarzröhrchen abgewogen, daß sein Dampf später in dem Meßapp. bei der Höchsttemp. 1100 oder 1200° etwa 1 Atm. Druck ausübte; die Heizung geschah in einem Heräus-Röhrenofen; die Temp. wurde mit einem geeichten Pt-Platinrhodiumthermoelement bestimmt, dessen Lötstelle sich im Innern des Rohrs befand. Bei den höchsten Temp. beträgt die Genauigkeit noch etwa 5°. Das Volumen des Quarzgefäßes konnte bei allen Temp. als konstant angenommen werden, da Quarz bei Erwärmung von 0 auf 1000° sein Volum nur um etwa 5% ändert. Auch bei 1200° erwies sich Quarz als genügend undurchlässig; Einw. des P auf Quarz war nicht zu beobachten. — Nachdem eine Versuchsreihe bei auf- und absteigender Temp. beendet war, destillierte man etwa  $\frac{1}{2}$

des P in ein am Hauptrohr befindliches kleines Röhrchen u. schmolz dieses ab. Mit der zurückbleibenden, verkleinerten P-Menge wurde dann wieder eine Messungsreihe durchgeführt u. dies noch mehrmals wiederholt. Man erhielt so mehrere Versuchsreihen, ohne daß der App. hätte neugefüllt zu werden brauchen. — Die Versuchsergebnisse sind im Orig. in einer Kurventafel zusammengestellt, aus welcher ersichtlich ist, daß sich die gefundenen Werte ausgezeichnet zu stetig verlaufenden Kurven ordnen. Beim An- und Absteigen der Temp. erhält man stets wieder die gleichen Drucke. — Um von der Zufälligkeit der Beobachtungstemp. unabhängig zu sein interpolierte man graphisch die P-Werte von 100 zu 100°. — Vff. erläutern, wie sie die für die einzelnen Verss. in Anwendung gekommenen P-Mengen ermittelten. — Die DD. und Dissoziationsgrade des P-Dampfes bei verschiedenen Temp. und Drucken sind im Orig. tabellarisch zusammengestellt. — Es wurden für die D. Werte erhalten, die stark von denen V. MEYERS abweichen. Nach dessen Unterss. soll die D. 45 (auf H bezogen) erst oberhalb 1700° erreicht werden, während nach den Messungen der Vff. diese D. unter Atmosphärendruck bereits bei 1200° erreicht wird. Offenbar haftet der V. MEYERSchen Methode in diesem Falle ein grundsätzlicher Fehler an; vielleicht verbindet sich der P bei den hohen Temp. mit N. So würde es sich auch erklären, daß NERNST bei Verss., die P-Dampfdichte bei 2000° — ebenfalls mit N als Füllgas — zu bestimmen, ein scheinbares Ansteigen der D. über die n. beobachtete. Aus dem reichen Zahlenmaterial geht bezüglich der Größe der bei der Dissoziation gebildeten Mol. mit Sicherheit hervor, daß der Zerfall bei den Beobachtungstemp. im wesentlichen nur nach der Gleichung:  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$  erfolgt. Beobachtung u. Berechnung führen zu dem gleichen Resultat. Wie aus einer Tabelle hervorgeht, sind die vieratomigen P-Moleküle unter Atmosphärendruck bei 800° zu etwa  $\frac{1}{100}$ , bei 1000° zu  $\frac{1}{10}$ , bei 1200° zu  $\frac{1}{3}$ , beim Druck einer viertel Atmosphäre und 1200° aber schon zu fast  $\frac{2}{3}$  in zweiatomige zerfallen. — Die Dissoziationswärme für konstantes Volumen wird für das Temperaturintervall 800–900° im Mittel gleich –52200 cal. gefunden. Aus dem Mittelwert zwischen 1100 und 1200°, –49200 cal., berechnet sich unter der Annahme, daß die Dissoziationswärme dieselbe bleibt, der Dissoziationsgrad für 1300° bei 1 Atm. Druck zu 60%, bei  $\frac{1}{2}$  Atm. zu 69%, bei  $\frac{1}{4}$  Atm. zu 81% und bei 100 mm zu 89%. — Die Ähnlichkeit von P und As kommt also auch darin zum Ausdruck, daß bei beiden Elementen die vieratomigen Moleküle zunächst in zweiatomige dissoziieren. — In einer Nachschrift bespricht STOCK die nach Abschluß der eigenen Unterss. erschienene Arbeit von PREUNER u. BROCKMÖLLER über Gasdruckmessungen mit Spiralmanometer aus Quarzglas, welche u. a. auch Bestd. der DD. des P in dem von den Vffn. untersuchtem Temperaturgebiet enthält. Die Resultate weichen von den eigenen nicht unwesentlich ab. Auch soll bei den Gleichgewichten die Dissoziation  $P_2 \rightleftharpoons 2P_1$  eine wesentliche Rolle spielen. Die Messungen der Vff. dürften die genaueren sein, zumal da jene Autoren für ihre Messungen den P des Handels benutzten. Es ist bedenklich, auf die bei den niedrigsten Drucken und Temp. erhaltenen Messungsergebnisse, welche von den Beobachtungsfehlern besonders stark beeinflußt werden, ausschlaggebende Rechnungen zu gründen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3527–39. 7/12. [13/11.] 1912. Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

**Alfred Stock und Carl Massenez, Borwasserstoffe.** Von Bor ist bisher keine einheitliche H-Verb. beschrieben worden. Vff. wurden durch ihre Unterss. zu Ergebnissen geführt, die vollkommen abweichen von dem, was bis jetzt auf diesem Gebiete veröffentlicht worden war. Die Ergebnisse von JONES u. TAYLOR (1881), von SABIÉRE (1891) u. von RAMSAY u. HATFIELD (1901) werden kurz besprochen. — Trotz der in den älteren Arbeiten erhaltenen schlechten Resultate gingen Vff. bei

der Gewinnung ihres Borwasserstoffs von Magnesiumborid aus, das beim Behandeln mit HCl einen borwasserstoffhaltigen Wasserstoff entwickelt. Die schlechten Ausbeuten an Borwasserstoff werden durch dessen Unbeständigkeit, insbesondere durch seine Empfindlichkeit gegen W. verursacht. — Für die Darst. größerer Mengen von *Magnesiumborid* kommt nur die Rk. zwischen metallischem Mg und Bortrioxyd in Frage. Wie auch das Magnesiumborid gewonnen sein mag, es gibt bei der Zers. durch SS. immer nur Wasserstoff mit günstigstenfalls ca.  $\frac{1}{10}$  Vol.-% Borwasserstoff. Immerhin hängt die Ausbeute von manchen Umständen ab, welche bei der Herst. des Borids beachtet werden müssen. Als Material dienten Magnesiumpulver und Borsäure geschmolzen (Pulver) von KAHLBAUM. Die Boridbildung aus Bortrioxyd und Mg erfolgt erst bei Rotglut, und zwar in größerem Umfange ausschließlich dann, wenn sich die Rk. unter intensiver Wärmeentwicklung durch das Reaktionsgemisch fortsetzt, wie es nur bei Anwendung sehr fein gepulverten Materials geschieht. Zu hohe Temp. vermindert die Ausbeute; zweckmäßig wendet man einen Überschuß Mg als Verdünnungsmittel an, etwa 1 Bortrioxyd auf 3 Mg, während die Rk.:  $B_2O_3 + 6Mg = 3MgO + Mg_2B_2$ , nur 2 Mg erfordert. Auch von der absol. Menge des reagierenden Gemisches ist die Güte des Borids abhängig; bei großen Mengen kann die Temp. im Tiegelinnern leicht die Zersetzungstemp. des Borids erreichen. Man arbeitete daher mit je etwa 10 g Gemisch, die in dünnwandigen, gestanzten Eisentiegeln von 50 ccm Inhalt über großer Gebläseflamme erhitzt wurden. Durch ein Loch in dem rings übergreifenden Deckel wurde mittels eines gebogenen Eisenrohres ein ziemlich kräftiger Strom reinen Wasserstoffs eingeleitet. Sobald nach 1—2 Min. die Rk. in wenigen Sekunden durch den Tiegelinhalt hindurch gegangen ist, schließt man den Gashahn und richtet die Gebläseluft gegen den Tiegel, bis er nicht mehr glüht. Nach dem Erkalten im H-Strom wird die graubraune, poröse, feste M. aus dem Tiegel herausgekratzt, zerrieben, durch ein Metallsieb von 400 Maschen pro qcm getrieben und über Natronkalk aufbewahrt.

Mit W. reagiert das Borid nur schwach unter B. von Spuren Borwasserstoff; durch Einw. von Wasserdampf bei 450° entsteht langsam ein kaum borwasserstoffhaltiger, bei 900° reiner Wasserstoff. Durch SS., langsam durch Essigsäure, schneller durch  $H_2SO_4$  u. HCl, wird das Borid gel. unter Entw. von höchst widerlich nach Borwasserstoff riechendem H. Das Gas enthält nur sehr wenig Bromwasserstoff, daneben aber auch Siliciumwasserstoff und  $CO_2$ . Es brennt mit intensiv grüner Borflamme, aus der sich Bor, bezw. Borsäure abscheiden läßt, gibt mit  $NH_3$ -Ag.-Lsg. einen dunklen Nd. und reduziert  $KMnO_4$ -Lsg. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen über W. hat es den Geruch verloren und brennt mit farbloser Flamme (Empfindlichkeit gegen W.). Beim Durchleiten durch ein schwach rotglühendes Rohr scheidet sich Bor und Si ab; alsdann enthält das Gas nur noch etwas Siliciumwasserstoff. Durch quantitative Ausführung dieses Verf. gewann man Einblicke in die Ausbeuten an Borwasserstoff unter wechselnden Versuchsbedingungen. — Für die Zers. des Borids wurde stets HCl benutzt. Anfangs übergieß man es mit der S. oder überschichtete mit W. und ließ die S. zutropfen. Nach diesem Verf. waren die Ausbeuten minimal; sie stiegen auf das 4- bis 5-fache, als das Borid langsam in die S. eingetragen wurde. In letzterem Falle kommt nämlich das entwickelte Gas nur mit saurer Fl. in Berührung, bei dem früheren Verf. dagegen mit alkalischem MgO-haltigen Borid, und gegen Alkali ist Borwasserstoff noch viel empfindlicher als gegen W. — Man kann für die Verss. 2-, 4- oder 8-fach n. S. anwenden; die geeignetste Temp. ist 50—80°. In der Kälte erfolgt Schaumbildung, wodurch das Gas wegen der Berührung mit W. ärmer an Borwasserstoff wird; aber 80° bewirkt die erhöhte Temp. schnellere Zers.

Kurzes Waschen mit W. ist ohne Einfluß auf den Borwasserstoffgehalt; dieser

wird auch beim Überleiten des Gases über reine Watte,  $P_2O_5$  oder neutrales  $CaCl_2$  nicht verändert. Dagegen genügt eine wenige cm lange Schicht Natronkalk, um dem Gas seinen Geruch vollständig zu nehmen. — Zur Trennung des Borwasserstoffs von dem großen Überschuß  $H_2$  benutzte man die Abkühlung mit fl. Luft; hierbei wird der gesamte Borwasserstoff kondensiert. Zum Teil geschieht dies in Form eines Nebels, der dann als „Flugstaub“ event. durch lange Röhren hindurch gehen kann, um sich in der Wärme wieder in Gas zu verwandeln; dieses Verhalten kann zu Täuschungen Veranlassung geben. Ein Wattefilter in dem mit fl. Luft gekühlten Rohr hält den gesamten Borwasserstoff quantitativ zurück. Dieser bildet eine feste, weiße M., die bei Erhöhung der Temp. schmilzt und teils vergast, zum Teil aber noch bei Zimmertemp. fl. bleibt. In Gas und Fl. ist Bor und Si nachzuweisen. — Für die Darst. größerer Substanzmengen benutzten Vf. eine Vervollkommnung des früher bei der Gewinnung des Antimonwasserstoffs benutzten App.; die Arbeitsweise wird an Hand einer Figur (im Orig.) erläutert. Eine Säurefüllung reicht zur Zers. von 100 g Borid aus, durch die in etwa 9 Stdn. 70 l Gas erzeugt werden.

Die Unters. des mit fl. Luft erhaltenen Kondensats gestaltete sich schwierig, da es sich um höchst zers., an der Luft explodierende, entsetzlich riechende Substanzen handelt, von denen zudem nur kleine Bruchteile eines g zur Verfügung standen. Als Untersuchungsmethode bewährte sich ein Verf., nach welchem die kondensierte Substanz bei Luftabschluß einer sorgfältig kontrollierten fraktionierten Dest. unterworfen wurde. Das Kondensationsrohr wurde mit einer Reihe anderer U-Röhre, Quecksilbermanometer und spezieller Apparate für Analyse, Dichtebest. u. dgl. luftdicht verbunden. Am anderen Ende des Systems befand sich eine modifizierte TÖPLERSche Quecksilberluftpumpe, welche abgepumpte Gase über Hg aufzufangen erlaubte. Das Kondensat wurde stufenweise von der Temp. der fl. Luft auf  $-80$ ,  $-40$  und  $0^\circ$  erwärmt und die bei diesen Temp. fortgehenden Gase in kleinen Portionen abgepumpt und untersucht. Als wesentliche Bestandteile des Kondensats ergaben sich die folgenden: 1. Siliciumwasserstoff,  $SiH_4$ ; 2. Kohlendioxyd; 3. Siliciumwasserstoff,  $Si_2H_6$ ; 4. ein Borwasserstoff,  $B_4H_{10}$  vom Kp.  $+16^\circ$ ; 5. ein höher sd. Borwasserstoff,  $B_6H_{12}$ , von der Tension 10 mm bei  $0^\circ$ ; 6. ein geringfügiger, noch weniger flüchtiger Rest, welcher weitere Bor- und Siliciumwasserstoffe enthielt. Vf. beschreiben eingehend die Durchführung der fraktionierten Dest. u. der Analyse; der App. wird im Original durch schematische Skizze erläutert. Wenn vom  $CO_2$  abgesehen wird, stellt sich die Zus. des Kondensats etwa folgendermaßen: 20 ccm = 29 mg  $SiH_4$ ; 2,5 ccm = 7 mg  $Si_2H_6$ ; 120 ccm = 289 mg  $B_4H_{10}$ ; 27 ccm = 100 mg  $B_6H_{12}$ ; 5 mg schwer flüchtiger Siliciumwasserstoff und etwas nicht flüchtiger Rückstand. Es waren bei diesem Verf. 0,32 g Bor in Form von Borwasserstoffen erhalten worden; das bedeutet eine Ausbeute von  $2\frac{1}{2}\%$  der günstigstenfalls zu erwartenden. Ähnliche Ausbeuten wurden bei anderen Versuchsreihen gefunden. Es scheint, daß  $B_4H_{10}$  u.  $B_6H_{12}$  bei verschiedenen Darst. in ziemlich wechselndem Verhältnis entstehen. Bei dem erwähnten Vers. enthielt das ursprüngliche, aus den Borid mit HCl entwickelte Wasserstoffgas (115 l) im l 1,2 ccm Borwasserstoffe oder 2,7 mg Bor in Form von Borwasserstoffen.

*Borwasserstoff,  $B_4H_{10}$ .* Zur Darst. von 100 ccm reinem  $B_4H_{10}$ -Gas muß mau mindestens 200 g Borid zers. Der Frage nach der Einheitlichkeit und der Formel dieser Verb. wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, weil die Zus. ganz anders ist, als man hätte erwarten sollen. Zur Analyse leitete man das Gas durch ein auf  $500^\circ$  erhitztes, gewogenes Quarzrohr; in diesem schied sich sämtliches Bor ab, während der reine  $H_2$  abgepumpt u. gemessen wurde. Das Bor wurde mit  $HNO_3$  oxydiert und als Borsäure titriert. — Ferner wurde das Gas durch Zers. mit W.

analysiert:  $B_4H_{10} + 12H_2O = 4B(OH)_3 + 11H_2$ ; die Volumvermehrung beträgt hier 1:11. Die Zers. ist nach 48 Stdn. beendet. Schließlich analysierte man noch durch Zers. des Gases mit Natronlauge:



Die Zers. verläuft ebenso langsam wie mit W. Zunächst entsteht ein l. Hypoborat, das allmählich Borat u.  $H_2$  gibt. Beim Ansäuern der Lsg. des Hypoborats mit HCl bilden sich sofort Borsäure und  $H_2$ . In dieser Form ist die Analyse in wenigen Min. auszuführen. Aus der Fülle der mitgeteilten Analysen geht die Einheitlichkeit des Gases deutlich hervor. — Die Gasdichtbest. ergab eine auf Wasserstoff bezogene D. von 27,1, bzw. 26,9 (Theorie 26,8), Hiernach kommt dem neuen Borwasserstoff sicher die Formel:  $B_4H_{10}$  zu.

$B_4H_{10}$  ist eine farblose Fl. oder ein farbloses Gas von eigentümlichem, widerlichem, in sehr großer Verdünnung schokoladeartigem Geruch. Wenige Blasen des Gases erzeugen beim Einatmen Übelkeit u. Kopfschmerz. Der F. liegt bei etwa  $-112^\circ$ . Tension bei  $6^\circ$  580 mm, bei  $10^\circ$  630 mm, bei  $15^\circ$  710 mm, bei  $16^\circ$  740 mm. Der  $Kp_{760}$  liegt also zwischen  $16$  und  $17^\circ$ . Bei  $-40^\circ$  beträgt die Tension etwa 25 mm, bei  $-80^\circ$  2 mm.  $B_4H_{10}$  ist sehr unbeständig; beginnt bei Zimmertemp. schon nach einigen Stdn. sich unter Volumvermehrung und Abscheidung gelber Tröpfchen, später auch fester Substanzen, zu zers. Sehr schnell verläuft die Zers. beim Erhitzen; bei  $150^\circ$  bildet sich augenblicklich ein Nebel, der sich zu gelblichen Tröpfchen verdichtet; bei stärkerem Erhitzen entstehen feste, weiße, gelbe und bräunliche Stoffe, die sich erst gegen  $400^\circ$  langsam in Bor u. Wasserstoff umsetzen. Unter ihnen befindet sich eine leicht sublimierende, farblose, noch über  $70^\circ$  zu zentimeterlangen, eisblumenartigen Krystallen erstarrende Substanz.  $B_4H_{10}$  geht also in eine ganze Reihe weiterer neuer Borwasserstoffe über. — Unter der Einw. elektrischer Funken scheiden sich aus dem  $B_4N_{10}$ -Gas neben großen Mengen braunen Bors ebenfalls flüssige und feste, an der Luft Feuer fangende Borwasserstoffe ab. An der Luft oder in Sauerstoff entzündet sich  $B_4H_{10}$  in fl. Form sofort, in Gefäßen mit engen Öffnungen wegen der Menge des entw.  $H_2$  unter gefährlichen Explosionen. Als Gas zündet die Verb. nicht immer von selbst. — Mit W. liefert 1 g  $B_4H_{10}$  4,6 l  $H_2$ . Wie W. wirkt auch verd. HCl. Konz.  $HNO_3$  reagiert explosionsartig unter Feuererscheinung.  $KMnO_4$  wird unter Braunsteinabscheidung schnell reduziert, indem das Gas verschwindet. Schüttelt man das Gas mit NaOH, so wird es schnell absorbiert und dabei chemisch verändert; die Fl. riecht nicht mehr nach Borwasserstoff; sie entw. langsam, schneller beim Schütteln, reinen  $H_2$ . Nach Entw. des 11-fachen Gasvolumens enthält die Lsg. Natriumborat. Ursprünglich ist wahrscheinlich das Na-Salz von Unterborsäure in Lsg. vorhanden. Während dieses verhältnismäßig beständig ist, zerfällt die beim Ansäuern freiwerdende S. fast augenblicklich. — Festes KOH bedeckt sich in  $B_4H_{10}$ -Gas mit einem dicken Pelz des lockeren, weißen K-Salzes der Unterborsäure. Das Ba-Salz ist in W. l.; schüttelt man  $B_4H_{10}$  mit Barytwasser, so wird es zu einer klaren Lsg. absorbiert, welche erst allmählich unter Entbindung von  $H_2$  einen Nd. von Ba-Borat gibt. — Gasförmiges  $NH_3$  gibt mit  $B_4H_{10}$  eine feste, hellbraune, in W. nicht l. Substanz, die von W. langsam zers. wird. — A. reagiert mit  $B_4H_{10}$  sofort unter Erwärmung,  $H_2$ -Entw. u. B. einer widerlich stechend riechenden Fl.; mit W. verliert diese ihren unangenehmen Geruch u. liefert noch so viel  $H_2$ , daß dessen Gesamtvolumen wieder das 11-fache des angewandten  $B_4H_{10}$  ist. — Trockenes Bzl. absorbiert  $B_4H_{10}$  sofort restlos zu einer gegen  $O_2$  sehr beständigen Lsg., die den Borwasserstoff augenscheinlich unverändert enthält; sie wird sich mit Vorteil für weitere Rkk. verwenden lassen.

*Borwasserstoff,  $B_6H_{12}$ .* Entsteht vielleicht erst sekundär durch Zers. von  $B_4H_{10}$ ;

100 g Borid liefern höchstens 30 mg. Die Analyse wurde ähnlich ausgeführt wie diejenige des  $B_4H_{10}$ , ebenso die D.-Best. Als auf  $H_2$  bezogene D. ergab sich: 37,0 (Theorie 38,7). Die Sicherheit der Formel ist hier nicht so groß, wie beim  $B_4H_{10}$ . Möglicherweise ist die Zahl der Wasserstoffatome noch zu ändern. —  $B_6H_{12}$  ist eine farblose, an der Luft sofort Feuer fangende Fl. von höchst widerlichem Geruch, der demjenigen des  $B_4H_{10}$  ähnelt, aber zugleich etwas an  $H_2S$  erinnert. Tension: ca. 1 mm bei  $-40^\circ$ ; 10 mm bei  $0^\circ$ ; ca. 15 mm bei  $10^\circ$  u. ca. 25 mm bei  $24^\circ$ ; der  $Kp_{760}$  dürfte in der Nähe von  $100^\circ$  liegen. Auch dieser Borwasserstoff ist sehr zers.; er färbt sich schon nach kurzem Stehen gelblich u. scheidet später feste Stoffe aus. Seine Empfindlichkeit gegen W. u. Feuchtigkeit ist noch größer als beim  $B_4H_{10}$ . Die Dämpfe reagierten mit dem Hahnfett und machten es bröcklich. Mit Alkalilsgg. entwickelt  $B_6H_{12}$ , im Gegensatz zum  $B_4H_{10}$ , sofort  $H_2$ . — Diese Ergebnisse der Unters. sind überraschend. Man hätte nach der Stellung des Bors im periodischen System, nach seiner Dreiwertigkeit in den meisten seiner Verbb. u. in Anbetracht der Formeln der bekannten Boralkyle,  $B(CH_3)_3$  u.  $B(C_2H_5)_3$ , erwarten sollen, daß das Hauptprod. der Rk.  $BH_3$  oder höhermolekulare, sich davon ableitende Borwasserstoffe seien. Flüchtigere Borwasserstoffe als  $B_4H_{10}$  treten bei der Rk. in nachweisbarer Menge nicht auf. Die Formel  $B_4H_{10}$  ist mit der bekannten Wertigkeit des Bors nicht in Einklang zu bringen, weder mit der Drei-, noch mit der Fünfwertigkeit. — In manchen Eigenschaften zeigen die Borwasserstoffe Ähnlichkeit mit den hochmolekularen Siliciumwasserstoffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3539—68. 7/12. [16/11.] 1912. Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Erwin Kittl, *Experimentelle Untersuchungen über Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallisationsvermögen von Silicaten*. I. Krystallisationsgeschwindigkeit. Vf. bestimmte im DOELTERSchen Heizmikroskop den Zuwachs der Krystalle bei verschiedenen Temp. mit dem Mikrometerokular. Die Kurve der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit der untersuchten Silicate (Olivin von Kapfenstein, künstlicher Tephroit, Wollastonit aus Orawitza, Bronzit von Kupferberg bei Bayreuth, Hypersthen von St. Paul in Labrador, Rhodonit von Pajsberg bei Filipstadt, künstlicher Diopsid, Diopsid von Zermatt, Spodumen von Goshen und Brancheville, Tonerdeaugit von Montrossi und Borelaw, Jadeit von Tibet, Leuzit vom Vesuv, künstlicher Nephelin, Eläolith von Miask) verläuft ähnlich, wie die von TAMMANN untersuchten der organischen Stoffe. Es ist deutlich ein Ansteigen und Abfallen der Geschwindigkeit zu beobachten, u. zwar ist diese Erscheinung bei den weniger viscosen deutlicher als bei den stark viscosen Schmelzen zu beobachten. Das Maximum (meist  $20-30^\circ$  unter der Temp. des Beginns der Krystallisation) ist gewöhnlich scharf ausgeprägt (als Punkt oder kurzes Intervall).

II. Krystallisationsvermögen. Die untersuchten Silicatschmelzen erstarrten bei rascher Abkühlung (von  $1800$  bis  $100^\circ$  ca. 30 Min.) meist ganz krystallin oder ganz glasig. Die *Ortho- und Metasilicate* der Alkalien erstarrten glasig ohne Spur von Krystallisation; *Lithiumsilicate* krystallisierten bei etwas langsamerer Abkühlung leicht. Die *Orthosilicate* von Magnesium, Calcium, Eisen- und Manganoxydul krystallisieren auch in Mischung mit anderen Silicaten leicht. Die Größe der Krystalle ist relativ gering. Die *Metasilicate* derselben besitzen eine etwas geringere Neigung zu krystallisieren, was besonders bei den Mischungen mit anderen Silicaten zum Ausdruck kommt; die Krystallgröße ist relativ bedeutend. Die untersuchten komplexen *Polysilicate* erstarren mit wenigen Ausnahmen (Anorthit und Silicatschmelzen, die Anorthit enthalten) glasig. Ein Zusammenhang ihrer chemischen Zus. mit dem Krystallisationsvermögen ist insofern zu erkennen, als

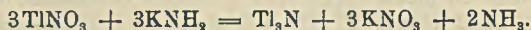
die einfacher zusammengesetzten eine größere Tendenz zu kristallisieren zeigen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 335—64. 3/10. [13/7.] 1912. Wien. Mineral. Inst. der Univ.)  
GROSCHUFF.

**M. Amadori**, *Über die Fähigkeit der Halogenide des Kaliums, feste Lösungen bei hoher Temperatur zu geben.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 473; 21. I. 467; C. 1912. I. 399; II. 91.) Die Resultate der letztgenannten, gemeinsam mit G. PAMPANINI ausgeführten Arbeit des Vfs. stehen bezüglich des Paares KCl-KJ im Widerspruch mit einer Unters. von WRZESNEWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1364; C. 1912. I. 464). Nach diesem existiert eine Zersetzungstemp. der gebildeten Mischkristalle, die nach dem Vf. nicht bestehen sollte. Er zitiert Arbeiten von LE CHATELIER [C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 350 (1894)] und von RUFF und PLATO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2357; C. 1903. II. 413), die für seine Auffassung sprechen. Er nimmt eine Reihe von Abkühlungskurven neu auf und schließt daraus, daß es unmöglich sei, nach der thermischen Methode über die vollständige Löslichkeit der Komponenten ineinander und über die Existenz des Eutektikums bei Konzentrationen zu entscheiden, die an KCl kleiner sind als die eutektische Konzentration von 49 Mol.-% KCl. In einem Zusatz bei der Korrektur bemerkt Vf., daß eine Leipziger Dissertation von E. SCHOBERT (1912) und Privatmitteilungen von E. FLACH in Leipzig ebenfalls für seine Auffassung sprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 606—10. 3/11. [25/8.] 1912. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.)  
BYK.

**F. C. Brown**, *Über einen Beweis dafür, daß das Natrium einer radioaktiven Serie von Elementen angehört.* RUTHERFORD, STRUTT und andere Forscher haben versucht, aus dem Heliumgehalt verschiedener Uranminerale Schlüsse über das Alter der Erde zu ziehen; sie fanden, daß die Erde mindestens mehrere hundert Millionen Jahre alt sein müsse. Andererseits hat man aus der Gesamtmenge des im Ozean befindlichen Chlornatriums und aus der jährlich durch die Flüsse dem Meer zugeführten Natriummenge berechnet, daß das Alter der Erde wahrscheinlich kleiner als 100 000 000 Jahre ist. Die Differenz zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Resultaten kann dadurch zum Verschwinden gebracht werden, daß man annimmt, daß das Natrium einer Serie von radioaktiven Elementen angehört. Wenn der nach der ersten Methode berechnete Wert als der richtigere gelten soll, so muß man, um nach der zweiten Methode denselben Wert zu erhalten, annehmen, daß im Durchschnitt pro Jahr dem Meer weniger Natrium zugeführt worden ist als gegenwärtig. Dies würde mit der Annahme übereinstimmen, daß das Natrium der Erdkruste erst allmählich durch radioaktiven Zerfall aus einem anderen — in Form seiner Verb. in W. unl. — Element hervorgegangen wäre. Ferner steht mit dieser Hypothese im Einklang, daß, obwohl das ins Meer fließende W. relativ mehr Natrium als Chlor enthält, doch im Meer umgekehrt mehr Halogen als Natrium vorhanden ist. Für das Chlor kommt nicht, wie für das Natrium, eine unter dem Durchschnitt liegende Jahreszufuhr in früheren geologischen Epochen in Betracht, da die Zugehörigkeit des Chlors zu einer radioaktiven Serie unwahrscheinlich ist. In der Tat berechnet sich auch das Alter der Erde aus dem Chlorgehalt des Ozeans und der jährlichen Chlorzufuhr durch die Flüsse zu  $160 \times 10^6$  Jahren, d. h. höher als aus der analogen Berechnung unter Zuhilfenahme des Natriums. (Le Radium 9. 352—55. Okt. [2/10.] 1912. Ithaca. Univ. Phys. Lab.)  
BUGGE.

**D. Roschdestwenski**, *Die anomale Dispersion in Natriumdämpfen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Teil. 44. 395—430. — C. 1912. II. 1610.) FISCHER.

Edward Curtis Franklin, *Die Einwirkung von Kaliumamid auf Thalliumnitrat in Lösungen von flüssigem Ammoniak*. Zum weiteren Ausbau seines Ammoniaksystems der SS., Basen und Salze (Amer. Chem. Journ. 47. 285—317; C. 1912. II. 15) ließ Vf. Kaliumamid in fl. Ammoniak auf Thallosalze einwirken. Es tritt dabei zuerst ein schwarzer Nd. von *Thallonitrid* auf nach der Gleichung:



Thalliumnitrid löst sich leicht in Lsgg. von  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  auf. Wendet man die Ammonbase in unzureichender Menge an, so erhält man eine gelbe Lsg., aus welcher eine Verb.  $\text{TlNK}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  isoliert werden kann, das *Dikaliumammonothallit*:  $\text{Tl}_3\text{N} + 6\text{KNH}_2 + 8\text{NH}_3 = 3\text{TlNK}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Dieses krystallisierte Kaliumammonothallit verliert leicht Krystallammoniak unter B. von Salzen mit 2 und  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallammoniak. Die Zus. des Dikaliumammonothallits und seiner  $\text{NH}_3$ -ärmeren Zersetzungsprodd. läßt sich am besten durch die Formel:  $\text{TlNH}_3 \cdot 2\text{KNH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{TlNH}_3 \cdot 2\text{KNH}_3$  und  $\text{Tl}_3\text{N} \cdot 6\text{KNH}_3$  wiedergeben.

Löst man Thalliumnitrid in  $\text{NH}_3$ -Lsgg. mit einem Überschuß von  $\text{KNH}_2$ , so erhält man Lsgg., aus denen sich Prodd. von unbestimmter Zus. abscheiden, die man wohl am besten als isomorphe Mischungen der Verb.  $\text{TlNK}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  mit  $\text{KNH}_2$  oder von dem noch unbekanntem Thalliumamid mit Kaliumamid betrachtet. (Journ. of Physical Chem. 16. 682—703. November. [Mai] 1912. Hygienisches Lab. U. S. Public-Health and Marine-Hospital Service, Washington.) MEYER.

Carlo Sandonni, *Thermische Analyse binärer Mischungen zweiwertiger Elemente*. IV. (Vgl. S. 62.) Zur Vervollständigung des Schemas fehlen noch die Kombinationen  $\text{MgCl}_2$  mit  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$ . Im System  $\text{MgCl}_2$ - $\text{SrCl}_2$  existieren keine festen Lsgg. im Gegensatz zum System  $\text{MgCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$ . Das Paar  $\text{MgCl}_2$ - $\text{BaCl}_2$  ist analog dem früher studierten Paar  $\text{MnCl}_2$ - $\text{BaCl}_2$ . In der Kombination  $\text{MgCl}_2$ - $\text{MnCl}_2$  sind die Komponenten im festen wie im fl. Zustande vollständig ineinander l. Alle Mischungen krystallisieren bei Temp., die zwischen den FF. der Komponenten liegen.

Als Schluß seiner Reihe von Mitteilungen stellt Vf. die Paare von Chloriden zweiwertiger Elemente in einer Übersicht zusammen. Verb. sind selten; sie treten nur bei 4 der 37 untersuchten Paare auf. Bei den Erdalkalien geben nur die benachbarten Elemente feste Lsgg. Die Systeme aus den Chloriden von Mg, Zn und Cd verhalten sich ganz ähnlich wie die metallischen Legierungen dieser Elemente.  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  zeigen viele Ähnlichkeiten in ihrem beiderseitigen Verhalten gegenüber den übrigen Chloriden. Beide geben z. B. feste Lsgg. mit  $\text{CaCl}_2$ , aber nur einfache Eutektica mit  $\text{ZnCl}_2$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 634—40. 3/11. [17/8.] 1912. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) BYK.

Kurt Arndt und Heinrich Hugo Kunze, *Untersuchungen über den geschmolzenen Karnallit*. Metallisches Magnesium wird bekanntlich durch Elektrolyse von geschmolzenem Karnallit dargestellt. Aus diesem Grunde haben die Vff. die physikalischen Eigenschaften dieser Schmelze untersucht, und zwar die *Erstarrungspunkte*, *Dichten* u. *spez. Leitfähigkeiten*. Zur Verwendung gelangten Gemische von  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{KCl}$  im theoretischen Mengenverhältnis, sowie mit einem Überschuß von  $\text{KCl}$ . Ein Überschuß an  $\text{KCl}$  erniedrigt den F. und die Dichte und erhöht die spez. Leitfähigkeit. Die Resultate werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Die Ausdehnung der Messungen auf reines  $\text{MgCl}_2$  blieb erfolglos, weil sich diese Schmelze trotz großer Vorsichtsmaßregeln zu leicht zersetzt. Man kann die Karnallitelektrolyse auch nach dem für Calcium bekannten Verf., nach welchem die Kathode nur eben eintaucht, ausführen und erhält auf diese Weise das Mg in Stäbchen von



einigen cm Länge. (Z. f. Elektrochemie 18. 994—98. 15/11. [31/8.] 1912. Charlottenburg.) SACKUR.

Ludwig Geiger, *Ein lichtstarker, glasfreier stigmatischer Gitterspektrograph und seine Anwendung zur photographischen Bestimmung des roten und ultraroten Eisenbogenspektrums zwischen 6750 und 9809 Å.-E.* Der benutzte Spektrograph bestand im wesentlichen aus einem großen ROWLAND'schen Konkavgitter und einem sphärischen versilberten, aus Glas geschliffenen Hohlspiegel, so daß das Licht weder vor, noch nach der Zerlegung irgend ein absorbierendes Medium zu durchdringen hatte. Das Spektrum wurde mit einer mit Dicyanin sensibilisierten, für Rot sehr empfindlichen Platte photographiert. Auf diese Weise konnten in dem in der Überschrift bezeichneten Intervall 216 Eisenbogenlinien mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel Å.-E. bestimmt werden. (Ann. der Physik [4] 39. 752—88. 12/11. [23/7.] 1912. Göttingen. Institut für Geophysik.) SACKUR.

Ulrich Fischer, *Über die Affinität zwischen Jod und Silber.* (Z. anorg. Ch. 78. 41—67. 15/10. 1912. — C. 1912. I. 1813.) SACKUR.

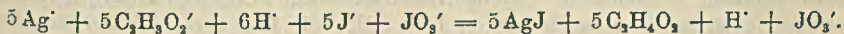
Charles William Blyth Normand und Alexander Charles Cumming, *Die Einwirkung von Halogenen auf Silbersalze und auf Kaliumcyanat in Gegenwart von Wasser mit einer Notiz über die Zersetzung der Cyansäure in wässriger Lösung.* Aus dem Grade der Hydrolyse der Halogene (BRAY, CONNOLLY, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1485; C. 1911. II. 1675) ist zu folgern, daß schon beim Chlor eine Ag-Konzentration von  $3 \cdot 10^{-9}$  zur B. eines Nd. von AgCl ausreichen muß. Dem entsprechend reagieren die Halogene mit Silbersalzen unter B. von Silberhalogenid und freier S.; nebenbei entstehen Oxydationsprodd. So erhält man aus Silberacetat und Jod gemäß der schon von BIRNBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 456) aufgestellten Gleichung:



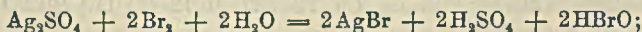
AgJ u. AgJO<sub>3</sub>; mit überschüssigem Jod verläuft die Rk. nach:



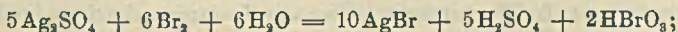
oder nach:



Aus Silbersulfat und Brom entsteht bei ca. 0° unterbromige Säure:



in der Hitze Bromsäure:

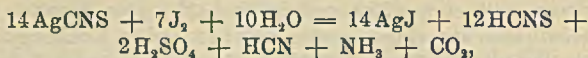


die B. der Bromsäure kann wie die der Jodsäure auf einer zweiten Hydrolyse des Broms beruhen, kann aber auch die Folge einer Zers. von HOBr sein. Die Existenz des Silberhypobromits scheint zweifelhaft zu sein; jedenfalls reagieren Ag<sub>2</sub>O und Brom in derselben Weise mit HgO u. Br miteinander, ohne daß AgOBr gebildet wird.

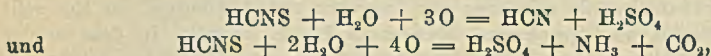
Silbercyanat und Jod reagieren in Ggw. von W. nur sehr langsam unter stetiger CO<sub>2</sub>-Entw. miteinander; das Jod verschwindet erst nach mehrstdg. Erhitzen. Aus dem Filtrat vom AgJ u. AgJO<sub>3</sub> läßt sich Harnstoff isolieren, der aus der zu erwartenden Cyansäure nach:  $2\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}_2$  entstanden ist. Diese Zers. ist die Hauptrk. in verd. Cyansäurelsg.:



während die in konz. Lsg. nicht ionisierte S. in Cyanursäure übergeht; in Ggw. von Mineralsäure verläuft die Zers. nach:  $\text{CNO}' + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}' = \text{NH}_4' + \text{CO}_2$ . Bromwasser reagiert mit  $\text{AgCNO}$  stürmisch unter Entw. von  $\text{CO}_2$  u. N, der das Prod. der Einw. von  $\text{HOBr}$  auf Harnstoff sein dürfte. — Beim Schütteln von *Silberthiocyanat* mit Jod und W. tritt die Rk.:



ein, die die Annahme erfordert, daß zwei Oxydationen:



gleichzeitig an gleichen Mengen  $\text{HCNS}$  eintreten. Die Folgerung aus diesem Vers., daß bei Einw. von Jod eine entstehende oxydierbare S. oxydiert wird, wird durch die Rk. zwischen *Silbersulfit* und Jod:  $\text{Ag}_2\text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AgJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$  bestätigt. — Auch mit Cl reagiert  $\text{AgCNS}$ , obwohl  $\text{AgCl}$  leichter l. ist als  $\text{AgCNS}$ , da eine hinreichende  $\text{Ag}'$ -Konzentration vorliegt; die Rk. liefert  $\text{AgCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$  u.  $\text{NH}_3$ , geht aber nicht zu Ende. Beim Kochen einer wss.  $\text{KCNO}$ -Lsg. mit Brom tritt die Rk.:



ein; ein weiterer Teil des  $\text{NH}_3$  wird jedoch, vielleicht durch Hypobromit, noch zu N oxydiert.

Ganz abweichend von diesen Rkk. verläuft die Rk. zwischen *Silberacetylid* u. Jod, in welcher für jedes Ag mindestens 2J verbraucht werden; wahrscheinlich entsteht *Verb.*  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$  neben  $\text{AgJ}$ . — Silberacetat und *Jodcyan* reagieren nur langsam unter B. von  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgJ}$  u.  $\text{AgJO}_3$ ; in Ggw. von  $\text{KOH}$  entsteht sofort viel  $\text{AgJ}$ . (Journ. Chem. Soc. London 101. 1852—66. Okt. 1912. Edinburgh. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

**Kshitibhushan Bhaduri**, *Ammoniakalisches Natriumcuprotrithionat*. Wird Kupfersulfat mit Ammoniak gefällt, der Nd. in Ammoniak gel. und die Lsg. mit überschüssigem Natriumthiosulfat versetzt, so bilden sich himmelblaue Krystalle eines stabilen, ammoniakal. *Cupronatriumtrithionats*,  $3\text{Cu}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 9\text{NH}_3$ , welches ll. ist in W. u. noch leichter l. in  $\text{NH}_3$ ; die Lsg. zers. sich bei längerem Kochen in  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CuS}$ ; in  $\text{HCl}$  ist das Salz auch l. Die Substanz gibt die Rkk. der Trithionsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 327. 10/12. [11/11.] 1912. Chem. Lab. Presidency Coll. Kalkutta.)

BLOCH.

**L. Biann** und **L. Wertenstein**, *Über die Ionisation durch radioaktive Projektionen und durch die Sekundärstrahlen der  $\alpha$ -Strahlen beim Polonium*. (Vgl. WERTENSTEIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 449; C. 1912. II. 1338.) Bei gewöhnlichem Druck überwiegt die von den  $\alpha$ -Strahlen erzeugte Ionisation bei weitem im Verhältnis zu der durch die anderen radioaktiven Strahlungen hervorgerufenen Ionisation. Wie der eine der Vff. zeigen konnte (vgl. Le Radium 9. 6; C. 1912. I. 973), treten bei niederen Drucken im Falle des Radiums C außer der ionisierenden Wrkg. der  $\alpha$ -Teilchen noch die Ionisationswrkkg. zweier anderer sehr leicht absorbierbarer Strahlungen in Erscheinung: einer Strahlung, die durch ein Magnetfeld wenig abgelenkt wird und die Projektion von  $\text{RaD}$  aus Radium C darstellt, und einer anderen Strahlung, die leicht ablenkbar und wahrscheinlich sekundärer Natur ist. Die Vff. untersuchten nach der früher benutzten Methode die bei sehr niedrigem Druck vom *Polonium* erzeugte Ionisation. In Analogie

zum Ra C konnte beim Polonium die Existenz einer sehr leicht absorbierbaren ionisierenden Rückstoßstrahlung nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß der Nachweis einer durch Rückstoß hervorgerufenen Ionisation nur dann möglich war, wenn die Dicke der aktiven Schicht ca. 100  $\mu\mu$  betrug. Bei einem Druck von 2 mm erzeugt diese leicht absorbierbare Strahlung 3-mal mehr Ionen als die  $\alpha$ -Strahlen. Die bei Einw. eines Magnetfeldes erhaltenen Kurven lassen auf eine sehr leicht ablenkbare ionisierende Strahlung schließen, die eine Sekundärstrahlung ist und von den  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums erzeugt wird. Eine direkte Beobachtung dieser Strahlen ist bei noch niedrigeren Drucken (unterhalb 1 mm) möglich; die unter diesen Bedingungen beobachteten Erscheinungen nehmen dann völlig den Charakter der bekannten  $\delta$ -Strahlen an. (Le Radium 9. 347—52. Okt. 1912. Paris. Fac. des Sciences. Lab. CURIE.)

BUGGE.

G. von Hevesy und B. E. Slade, *Das elektrochemische Verhalten des Tantals*. Da die Stellung des Tantals in der Spannungsreihe noch nicht feststeht, wurde die Potentialdifferenz einer Kette Ta/Ta-Salz/Normalkalomelektrode bei 25° bestimmt. Gewöhnliches Ta erwies sich als passiv, die E.M.K. dieser Kette bei Verwendung von 0,006-n. TaF<sub>5</sub>-Lsg. ergab +1,537 Volt, einen bemerkenswert edlen Wert für das Potential des passiven Ta. Durch kathodische Polarisierung wurde das Metall aktiviert, und dann wurde der Wert -0,106 Volt erhalten. Das Normalpotential läßt sich hieraus nicht genau berechnen, weil die Ionenkonzentration unbekannt ist, doch kann man schätzen, daß es in der Nähe des Kupferpotentials liegt. (Z. f. Elektrochemie 18. 1001—2. 15/11. [2/10.] 1912. MUSPRATT Lab. University of Liverpool.)

SACKUR.

Owen Louis Shinn, *Das Atomgewicht des Palladiums*. Palladiumammoniumchlorid, Pd(NH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>, hat Vf. zur Best. des Atomgewichts des Palladiums verwendet. Über das auf einem umständlichen Wege hergestellte Salz wolle man die Einzelheiten im Original nachlesen. Die Best. beruht auf folgender Gleichung: (Gewicht des Salzes weniger dem Gewicht des Pd): Gewicht des Pd = 2NH<sub>3</sub>Cl : x (N = 14,01, H = 1,008 und Cl 35,46). Das Salz wird mit Ammoniumformiat zers. und ergibt im Mittel 106,709 ± 0,016 für das Atomgewicht des Pd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1448—51. November [4/9.] 1912. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.)

STEINHORST.

K. A. Hofmann, *Sauerstoffübertragung durch Osmiumtetroxyd und Aktivierung von Chloratlösungen*. Trotz des hohen Preises könnte Osmiumtetroxyd als Oxydationsmittel Verwendung finden, wenn es gelingt, während des Prozesses das Tetroxyd aus dem Dioxyd immer wieder zu regenerieren und so mit einer kleinen Menge Osmium große, bezw. unbegrenzte Mengen O auf das zu oxydierende Objekt zu übertragen. Osmiumtetroxyd überträgt den atmosphärischen O zwar merkbar aber ziemlich langsam. Recht gute Oxydationswirkungen erzielt man, wenn der O bei 50—100° unter 10 Atm. Druck zugeführt wird; als O-Überträger diente 0,01 g OsO<sub>4</sub> pro 200 ccm Fl. 40%ig. Spiritus wird binnen 3—4 Stdn. zu Essigsäure und Aldehyd, bezw. Acetal nebst Spuren von Crotonaldehyd oxydiert. Methylalkohol mit 50% W. liefert Formaldehyd und Ameisensäure. Auf Aldehyde wirkt OsO<sub>4</sub> auffallenderweise nur langsam oder gar nicht ein; auch kompliziertere Verb. (z. B. Vanillin) sind recht beständig. Da Alkohole weit leichter oxydiert werden, so erklärt es sich, daß hier die Oxydation mit Sauerstoff unter Druck nicht sogleich zu den SS. führt, sondern daß im Rk.-Prod. bei kürzerer Versuchsdauer die Aldehyde überwiegen. Die einfachen SS., Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure sind gegen OsO<sub>4</sub> sehr beständig; selbst bei mit KOH fast neutralisierter Ameisensäure erfolgt

nur langsam Oxydation. Anilinsulfat in W. liefert einen braunroten Farbstoff, Anthracen in essigsaurer Lsg. Anthrachinon.

Taucht man einen mit Osmiumdioxidhydrat bedeckten Papierstreifen in eine neutrale Lsg. von *Na*- oder *K*-Chlorat, so verschwindet die Schwärzung binnen wenigen Sekunden, indem das Dioxyd zum Tetroxyd oxydiert wird. Diese O-Abgabe läßt sich als bequeme Sauerstoffquelle für die Oxydationen mit  $\text{OsO}_4$  benutzen; die Verss. sind auch zu Vorlesungsexperimenten geeignet. — Arsenik und  $\text{KClO}_3$  in W. reagieren auch in Ggw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht; gibt man aber  $\text{OsO}_4$ -Lsg. hinzu, so steigt die Temp. schnell, und in 1 Min. ist unter heftigem Überkochen die Oxydation zu *Arsensäure* beendet. Die Rk. verläuft so schnell u. vollständig, daß man annähernd die Wärmetönung der Rk. bestimmen kann. Noch heftiger verläuft die Oxydation von *unterphosphoriger Säure*, und zwar gleichfalls erst nach Zusatz von  $\text{OsO}_4$ . *Hydrazinsulfat* wird glatt zu N oxydiert. Da der entwickelte N frei von Stickoxyd und Stickoxydul ist, so eignet sich die Methode zur *Bestimmung* von Hydrazinsulfat. — Bei einer tiefblau gefärbten Indigocarminlsg. wird nach 3—4 Stdn. Entfärbung erzielt. — In *Hydrochinonlsg.* zeigt sich augenblicklich intensive Braunfärbung, und bald darauf fällt Chinhydron in grün glänzenden Krystallen. — *Anilin* liefert mit  $\text{KClO}_3$ -Lsg. 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{OsO}_4$ -Lsg. erst eine blaugrüne Trübung, dann reinblaue, voluminöse Flocken von Emeraldin. — Monomethylanilin gibt eine dunkelgrüne Fällung mit indigblauem Filtrat. Dimethylanilin liefert nur eine dichromatfarbene Lsg., während man mit *Benzidin* einen dunkelblauen, kupferglänzenden Nd. (Diphenochinondiimid) erhält. Auch *p*-Leukanilin und Leukomalachitgrün werden als Chlorhydrate sehr schnell in die Farbsalze übergeführt; Brenzcatechin wird sofort leuchtend rotbraun, Tannin dunkelgrün, Resorcin braunrot. — Anthracen geht in *Anthrachinon* über; besonders dunkel verläuft die Rk. in Ggw. von Eg.

Um festzustellen, ob eine durch  $\text{OsO}_4$  aktivierte neutrale oder schwach saure *K*- oder *Na*-Chloratlsg. zum Unterschied von stark sauren Chloratlgg. lediglich sauerstoffabgebend wirkt, ohne störende Chlorierungen zu veranlassen, wurden quantitative Verss. mit dem System Chlorat, W., A. durchgeführt. Es zeigte sich, daß eine Chlorierung des A. nicht oder fast nicht stattfindet. Äthyl- und Methylalkohol sind übrigens durch das Reagens verhältnismäßig schwer oxydierbar; doch werden sie in 40%ig. Lsg. bei 130—140° in die Aldehyde, bezw. Acetale und die SS. übergeführt. — Mit KOH neutralisierte Ameisensäure entwickelt mit dem Reagens schon bei gewöhnlicher Temp.  $\text{CO}_2$ . — Stoffe mit olefinischen Doppelbindungen wirken prompt auf die wss.  $\text{OsO}_4$ -Lsg., Dichloräthylen,  $\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}$  nach 30 Min., Trichloräthylen,  $\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2$  erst nach mehreren Stdn., Perchloräthylen fast gar nicht. Die bei der Reduktion durch *Acetylen* erhaltene kolloidale Lsg. dürfte nicht Os (MAKOWKA), sondern  $\text{OsO}_3$  enthalten. Man erkennt die Oxydierbarkeit der Doppelbindung auch am Vergleich von A. und Allylalkohol, sowie von Vanillin u. Isoeugenol; auf die ungesättigten Verbb. wirkt das Reagens viel stärker. — *Isoeugenol* liefert fast ausschließlich *Vanillin*. — *Benzol* zeigt mit  $\text{OsO}_4$  Schwärzung, doch ist diese auf eine Verunreinigung, wahrscheinlich durch Thiophen, zurückzuführen. Durch reines Bzl., Pentan, bezw. Hexan wird wss.  $\text{OsO}_4$ -Lsg. nicht geschwärzt. — Gesättigte Ketone scheinen unempfindlich zu sein. — Demnach richtet sich die Wrkg. des  $\text{OsO}_4$  scharf nach dem Stoffe, mit welchem es in Rk. gebracht wird. Man hat in dem Reagens des Vfs. ein wohl regulierbares Oxydationsmittel; den Grad der Wrkg. kann man kontrollieren durch Titration des aus dem Chlorat gebildeten Chlorids. — Auch von medizinischem Interesse scheint das Reagens zu sein; durch Zusatz von Spuren  $\text{OsO}_4$  zu Chloratlgg. wird deren baktericide Wrkg. gesteigert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3329—36. 7/12. [11/11.] 1912. Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

**Eugène L. Dupuy und A. Portevin**, *Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Systems Eisen-Nickel-Kohlenstoff*. Es wurde die thermoelektrische Kraft von Nickelstählen verschiedenen Kohlenstoffgehaltes in ihrer Abhängigkeit vom Ni-Gehalte gegen Blei bei den Temp.  $-78,5^{\circ}$  gegen  $0^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  gegen  $0^{\circ}$  gemessen. Die thermoelektrische Kraft zeigte stets ein Minimum, bei den Stahlproben mit  $0,1\%$  C bei ungefähr  $25\%$  Ni, mit  $0,25\%$  C bei  $20\%$  Ni und mit  $0,8\%$  C bei  $12\%$  Ni. Die Lage des Minimums wird durch Anlassen oder Abschrecken kaum geändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1082—85. [25/11.\* 1912].) MEYER.

**A. P. Schleicher**, *Elektrische Widerstandsmessungen an Gemischen von Kupfer und Quecksilber*. Nach den Überlegungen von GUERTLER (Z. f. Elektrochemie 18. 601; C. 1912. II. 1807) ist es theoretisch nicht zu entscheiden, ob der Widerstand von Legierungen, die als Gemische der Komponenten zu betrachten sind, sich linear mit der Zusammensetzung ändert. Der Vf. sucht, diese Frage durch Widerstandsmessungen von engen Quecksilbersäulen zu entscheiden, in welche kleine Kupferdrahtstücke eingelagert wurden. Die Versuche ergaben, daß bei longitudinaler Anordnung der Komponenten die spez. Leitfähigkeit dieser Mischung sich sehr genau linear mit ihrer Volumkonzentration ändert. (Z. f. Elektrochemie 18. 993—1000. 15/11. [29/9.] 1912.) SACKUR.

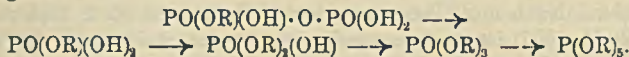
## Organische Chemie.

**W. Herz und W. Rathmann**, *Physikalische Konstanten einiger als Lösungsmittel wichtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe*. Es wurden die Dichten bei verschiedenen Temp. berechnet und bestimmt, sowie Dampfdrucke, d. h. Siedepunkte bei verschiedenen Drucken der folgenden Verb. neu bestimmt: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, sym. Tetrachloräthan, Pentachloräthan und aus den Bestst. die Werte für die Ausdehnungskoeffizienten, die Regel von RAMSAY-YOUNG, die Verdampfungswärmen, die TROUTONSche Regel und die NERNSTSche Revision der TROUTONSchen Regel berechnet. (Chem.-Ztg. 36. 1417 bis 1418. 5/12. 1912. Pharmazeut. Inst. Univ. Breslau.) JUNG.

**Frau Marcellet und H. Marcellet**, *Die Erwärmung des Äther-Chloroformgemisches*. Vf. haben festgestellt, daß beim Mischen von 5—45 cem Ä. mit Chlf. ad 50 cem und umgekehrt die Temp. zunächst regelmäßig steigt, um bei einem Gemisch aus gleichen Raumteilen der beiden Fl. ihr Maximum zu erreichen und dann regelmäßig wieder zu fallen. So beobachteten Vf. beim Mischen von je 25 cem der beiden Fl. eine Temperatursteigerung von  $16,6^{\circ}$  auf  $30,3^{\circ}$ . (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 676—77. Nov. 1912. Nizza.) DÜSTERBEHN.

**Ad. Grün und F. Kade**, *Zur Kenntnis der Diglyceridphosphorsäuren*. Bei dem Vers., die primären Ester der Orthophosphorsäure herzustellen, erhielten Vf. anfänglich sehr wechselnde Resultate, meistens Substanzen von zu niedrigem P-Gehalt. Bei bestimmten Reaktionsbedingungen und sehr schnellem Aufarbeiten der Prodd. lassen sich indessen die Ester nahezu quantitativ darstellen. Es zeigte sich, daß die stets primär entstehenden Ester sehr labil sind und bei Umkrystallisieren Phosphorsäure, Distearin und phosphorsäureärmere Substanzen abscheiden. Der  $P_2O_5$ -Gehalt beträgt, je nach dem Alter der primären Reaktionsprodd. im Zeitpunkt des Umkrystallisierens, statt der ursprünglichen  $10\%$  rund  $5\frac{1}{2}\%$ ,  $3\frac{1}{2}\%$  und schließlich  $2\%$ . Die Substanz mit  $5\frac{1}{2}\%$   $P_2O_5$  erwies sich als sekundärer Distearinphosphorsäureester,  $[C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2 \cdot O]_2PO(OH)$ , die mit  $3\frac{1}{2}\%$  als tertiärer

Ester. In dem Prod. mit 2%  $P_2O_5$  liegt wahrscheinlich der quintäre Distearylester des hypothetischen Phosphorsäurehydrats,  $P(OH)_5$ , vor (WILLSTÄTTER). — Wirkt  $P_2O_5$  auf Distearin ein, so erfolgt, besonders in absolut trockner Atmosphäre, schon bei  $100^\circ$  Verkohlung. Ist dagegen die nötige Menge W. vorhanden, so entsteht, je nach den Mengenverhältnissen und den Rk.-Bedingungen, der Ester der Phosphorsäure oder der primäre Orthophosphorsäureester. Der Pyroester spaltet sich bald in Phosphorsäure u. den primären Orthoester, u. dieser geht über den sekundären und tertiären Ester in das stabile Endprod. über. Die Geschwindigkeit ist, besonders bei den ersten Rkk., sehr groß. Folgendes Schema veranschaulicht die Umwandlungen:



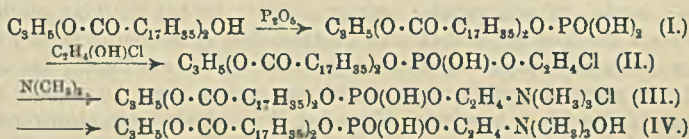
Das Ausgangsprod. für die meisten Verss., das  $\alpha, \beta$ -Distearin,  $C_{35}H_{74}O_8$ , wurde gewonnen durch Erhitzen von  $\alpha, \beta$ -Glycerindibromhydrin mit K-Stearat; Krystalle; F.  $75-76^\circ$ . — Primärer  $\alpha, \beta$ -Distearinester der Pyrophosphorsäure,  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2O \cdot P_2O_5H_3$ ; man schm. Distearin, gibt  $P_2O_5$  in geringem Überschuß und nach einiger Zeit die erforderliche Menge W. hinzu; weiße Krystalle von fettiger Konsistenz aus  $CS_2$ ; ist schwer ganz rein und trocken zu erhalten, da Zers. unter Abspaltung von Phosphorsäure erfolgt; ll. in  $CS_2$ ; swl. in k. Ä. (die Lsg. reagiert stark sauer). Der Ester entsteht, gleichgültig, ob man bei der Darst. eine größere oder geringere Menge  $P_2O_5$  verwendet. — Primärer Distearinorthophosphorsäureester,  $(C_3H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot O \cdot PO(OH)_2$ ; man trägt in die eben noch fl. Schmelze von Distearin etwas weniger als die berechnete Menge  $P_2O_5$  ein, gibt nach inniger Vermischung W. in Ä. vorsichtig hinzu, knetet bis zum Hartwerden und erwärmt dann im Luftbad 1 Stde. lang auf  $80^\circ$ . Auch als Zers.-Prod. verschiedener Präparate von Pyroester wurde die Substanz des öfteren isoliert; weiße, mattglänzende, verfilzte Kryställchen aus  $CS_2$  beim Eindunsten; F. nach völligem Trocknen (Zers.?) unscharf  $71^\circ$ . In der Literatur ist angegeben  $58,5^\circ$  (doppelter F. wie bei Distearin?). Die Lsg. des Esters reagiert, frisch dargestellt, nur schwach sauer, gibt aber keine Phosphorsäurerk.

Sekundärer  $\alpha, \beta$ -Distearinorthophosphorsäureester,  $[C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2O]_2PO(OH)$ ; man läßt Pyrophosphorsäure- oder primären Orthophosphorsäureester kurze Zeit stehen und krystallisiert dann um, oder man verfährt wie bei der Darst. des primären Esters, nur unter Verwendung einer geringeren Menge  $P_2O_5$ ; weiße, weiche Kryställchen, getrocknet ein manchmal schwach gelbstichiges Pulver; schm. unscharf bei  $67^\circ$ ; die Lsg. reagiert schwach sauer. Liefert beim Verreiben mit Ag-Acetat in k. A. das Ag-Salz Ag  $\cdot C_{78}H_{150}O_{12}P$ ; hellgelber, später dunkler werdender Körper von wachsartiger Konsistenz; ll. in  $CS_2$  unter Aufquellen; swl. in A. u. Ä. Der sekundäre Ester, bezw. sein Salz, wurde auch erhalten bei dem Vers., den primären Ester durch Salzbildung in ein stabiles Deriv. überzuführen. — Tertiärer  $\alpha, \beta$ -Distearinorthophosphorsäureester,  $[C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2O]_3PO$ , tritt als nächstes Zers.-Prod. auf; gleicht im Aussehen völlig den anderen Estern, auch in den Eigenschaften besteht Ähnlichkeit. Die Lsg. der frisch dargestellten Substanz reagiert völlig neutral; später wird die Rk. durch Zers. sauer. — Quintärer  $\alpha, \beta$ -Distearinorthophosphorsäureester,  $P[O \cdot C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2]_5$ ; läßt man irgend einen der obigen Ester einige Tage stehen und krystallisiert um, oder löst in h. A. etc., so entsteht regelmäßig unter Abscheidung von Distearin und Phosphorsäure der quintäre Ester; rein weiße, spröde Krystalle, die bei  $70^\circ$  schm.; l. in allen Fettlösungsmitteln; reagiert vollständig neutral.

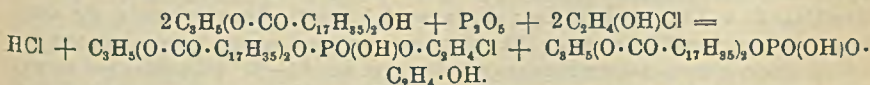
Die mit  $\alpha, \beta$ -Distearin ausgeführten Verss. wurden mit  $\alpha, \alpha'$ -Distearin wiederholt, wobei ganz analoge Resultate erhalten wurden. Der einzige Unterschied der

$\alpha, \alpha'$ -Distearinphosphorsäureester gegenüber den  $\alpha, \beta$ -Phosphorsäureestern ist ihre größere Beständigkeit; jedoch genügt auch bei diesen Körpern schon Erhitzen in kochendem A. oder mehr oder weniger langes Lagern zur B. der Umwandlungsprodd. Verss., den primären Ester als neutrales K-Salz zu fixieren, hatten ein negatives Resultat. Vermengt man  $\alpha, \alpha'$ -Distearin mit Phosphorsäureanhydrid und feuchtem Ä., erwärmt nach Abdunsten des letzteren 2 Stdn. auf die Schmelztemp., pulverisiert, löst in w., absol. A. und versetzt mit Kaliumcarbonat, so ergibt sich das K-Salz des sekundären Esters (5,1%  $P_2O_5$ ). Eine spätere Analyse ergab nur noch 3,4% gebundenes Phosphorpentoxid; es war also wie beim  $\alpha, \beta$ -Isomeren Spaltung in Phosphorsäure und tertiären Ester eingetreten. Wurde das ursprüngliche Rk.-Prod. mit 5,4%  $P_2O_5$  mit sd. Schwefelkohlenstoff extrahiert, um eventuell vorhandenen primären Ester zu isolieren, so trat Zers. ein. Das Filtrat schied eine vollständig neutral reagierende Substanz in Form weißer, mkr. Kryställchen ab. Ohne Zweifel lag das *Penta- $\alpha, \alpha'$ -distearylphosphat*,  $C_{165}H_{375}O_{25}P$ , vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3358—67. 7/12. [13/11.] 1912. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

A. Grün und F. Kade, *Zur Synthese der Lecithine*. Die Lecithine werden als Cholinester der  $\alpha, \beta$ -Diglyceridphosphorsäuren aufgefaßt. Über die Synthese dieser Verb. sind nur wenige Verss. veröffentlicht worden. HUNDESHAGEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 28. 219) gelangte durch Einw. von Cholincarbonat auf Distearinphosphorsäure zum Cholinsalz dieser Verb., also zum Isomeren eines Lecithins. Eine direkte Veresterung von Diglyceridphosphorsäure mit Cholin ist nicht möglich, da von den beiden Hydroxylgruppen des Cholins die basische Gruppe natürlich viel schneller reagiert als die alkoholische. Vf. haben daher versucht, den Äthylenglykolchlorhydrinester (II.) der Distearinphosphorsäure (I.) darzustellen, in das Mol. des gemischten Esters Trimethylamin einzuführen und schließlich in dem so gebildeten salzsauren Salz des Lecithins (III.) das Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen:



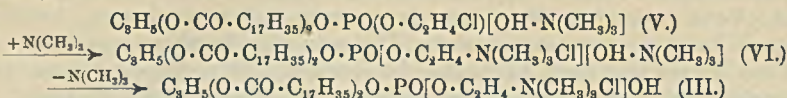
Verss., die Distearinphosphorsäure durch Verestern mit Glykol oder Glykolchlorhydrin in II. überzuführen, ergaben keine günstigen Resultate; bessere Erfolge wurden mit Pyrophosphorsäureester erzielt. Noch einfacher erhält man die gemischten Ester bei gleichzeitiger Einw. von  $P_2O_5$  und Äthylenglykol oder Glykolchlorhydrin. Bei Anwendung von Äthylenglykol entsteht fast quantitativ Distearinglykolorthosphosphorsäureester. Äthylenglykolchlorhydrin reagiert nach 2 Richtungen, indem sowohl unter Abspaltung von HCl der Glykolester, als auch unter Wasseraustritt der Chlorhydrinester gebildet wird:



Durch Einw. von Thionylchlorid oder Oxalylechlorid auf das Gemenge wird der Glykolester gleichfalls in Glykolchlorhydrinester verwandelt. Mit Trimethylamin gibt diese Verb. das Trimethylammoniumsalz des Distearinglykolchlorhydrinorthosphosphorsäureesters (V.); durch energischere Einw. von Trimethylamin im Überschuß wird dieses eingelagert (s. das Schema auf folgeder Seite).

Unter bestimmten Bedingungen erbielt man ein Prod., das wahrscheinlich ein

Gemenge von III, V. und VI. vorstellte. Das Endprod. der Rk. enthielt Trimethylamin fest gebunden, dagegen das Cl-Atom in ionogener Bindung (salzsaures Lecithin).

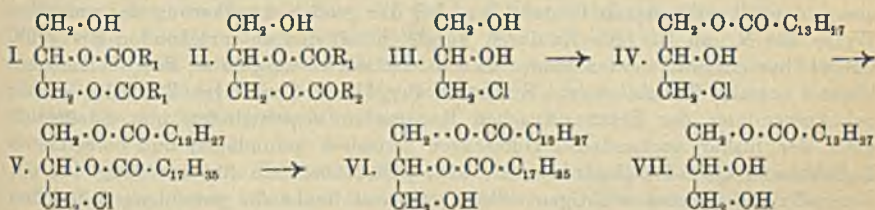


*Äthylenchlorhydrinester der  $\alpha,\beta$ -Distearinphosphorsäure* ( $\alpha,\beta$ -Distearin- $\beta$ -chlor-äthylorthophosphorsäureester),  $\text{CH}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})\text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , aus  $\alpha,\beta$ -Distearin,  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. Äthylenchlorhydrin und Behandeln des Gemisches von Glykolester und Glykolchlorhydrinester mit Thionylchlorid; mattweiße Kryställchen aus  $\text{CS}_2$ ; sintert bei  $60^\circ$ , F.  $65-66^\circ$ ; Lsg. reagiert schwach sauer. Beständiger als der primäre Distearinorthophosphorsäureester, zeigt aber doch noch die Tendenz zur Umwandlung in phosphorärmere Verb.: Primärer  $\rightarrow$  sekundärer  $\rightarrow$  tertiärer  $\rightarrow$  quintärer Ester. Wesentlich stabiler als der sekundäre Ester selbst sind seine Aminalsalze. — *Äthylenchlorhydrinester der  $\alpha,\alpha'$ -Distearinphosphorsäure*,  $\text{CH}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})\text{CH}[\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})]\text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , wie beim  $\alpha,\beta$ -Isomeren; das Verestern verläuft hier noch glatter. Gleich in allen Eigenschaften dem Isomeren aus  $\alpha,\beta$ -Distearin. — *Äthylenglykolester der  $\alpha,\beta$ -Distearinphosphorsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , bildet sich fast quantitativ aus  $\alpha,\beta$ -Distearin,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Äthylenglykol. Alle diese Körper, deren unscharfe PF. zwischen  $65$  und  $70^\circ$  liegen, haben typisch fettartige Konsistenz; ll. in  $\text{CS}_2$ , weniger leicht in w. A. und Ä. Sie reagieren schwach sauer und geben mit Aminsalzen. Obwohl etwas stabiler als die primären Ester, zers. sie sich auch durch Licht und höhere Temp.

*Trimethylammoniumsalz des Distearinglykolchlorhydrinphosphorsäureesters*,  $\text{C}_9\text{H}_{19}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{O} \cdot \text{PO}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})\text{O} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_3$ , man versetzt frisch bereiteten Ester mit 33%ig. absol. alkoh. Trimethylaminlg. und so viel Ä., bis alles gelöst ist, und läßt stehen; weiße, zähe Krystalle; sintert bei  $66^\circ$ ; ist bei  $69^\circ$  klar geschmolzen. Beständiger als die freie S.; enthält das Cl-Atom fest gebunden, während das Trimethylamin durch SS. abspaltbar ist. — Bei den Verss. zur Darst. des  $\alpha,\beta$ -Distearincholinphosphorsäureesters ließ man zuerst einen Überschuß von Trimethylamin auf den frisch bereiteten Ester bei Wasserbadwärme einwirken, wobei aber neben einem nicht isolierbaren Cholinderivat die Umwandlungsprodd. der Distearinphosphorsäure entstanden. Später wurde das Ausgangsprod. sofort nach der Darst. in der Kälte mit Trimethylaminlg. neutralisiert und das so gebildete Salz mit dem Überschuß der Base bei mäßiger Wärme zur Rk. gebracht. Zur Darst. der Verb. III. schüttelte man den aus Distearin,  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. Chlorhydrin dargestellten Ester mit Trimethylaminlg. und Ä. 8 Stdn. lang bei  $60-70^\circ$ . Aus der völlig klaren Lsg. schied sich über Nacht  $\alpha,\beta$ -Distearin ab, während die mit dem Waschalkohol vereinigte Mutterlauge die Substanz III.,  $\text{C}_4\text{H}_{99}\text{O}_5\text{NCl} \cdot \text{P}$ , lieferte, weiße, krystalline, nach scharfem Trocknen gelbliche M., die sich wie Wachs kneten läßt; l. in  $\text{CS}_2$ , Ä. u. Chlf.; unl. in Lg.; sl. in w. A. Die trockene Substanz, die allerdings schon etwas stärker saure Rk. gibt, als der wachsartige Körper, sintert bei  $60^\circ$  zu einem klaren, schwerflüssigen Öl, das erst bei  $64-65^\circ$  leichtflüssiger wurde. Dabei trübte sich das Öl langsam und war bei  $74^\circ$  vollständig undurchsichtig. Enthält das Chlor in ionogener Bindung; Trimethylamin war nur durch Alkali in der Hitze abspaltbar. Durch Behandeln mit frisch gefälltem  $\text{Ag}_2\text{O}$  in A. erhält man einen Körper, der sowohl Trimethylamin, wie Phosphorsäure enthält, jedoch chlorfrei ist. Es ist kaum anders denkbar, als daß Stearinsäurelecithin vorlag, das aus dem salzsauren Salz abgeschieden war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3367—76. 7/12. [13/11.] 1912.)



Ad. Grün und B. Schreyer, *Methode zur Darstellung der gemischten  $\alpha,\beta$ -Diglyceride*. Lecithine sind Derivate der unsymmetrischen  $\alpha,\beta$ -Diglyceride, u. zwar sowohl der einfachen Diglyceride mit gleichen Fettsäuren (I.), als auch der sogen. gemischten Diglyceride mit zwei verschiedenen Fettsäuren (II.). Für die Darst. der letzteren war bisher keine Methode bekannt. Stufenweiser Ersatz der beiden Bromatome im Glycerin- $\alpha,\beta$ -dibromhydrin,  $C_3H_5(OH)Br_2$ , durch verschiedene Fettsäurereste führte nicht zum Ziel. Stets bildete sich das betreffende Diglycerid, während die Hälfte des angewendeten Dibromhydrins unverändert blieb, bezw. zers. wurde. — Dagegen konnte die gewünschte Rk. auf folgende Weise durchgeführt werden. Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin (III.) wurde durch Einw. von Myristinsäurechlorid in den Monomyristinsäureester (IV.) verwandelt, dieser mit Stearinsäurechlorid in Myristostearochlorhydrin (V.) übergeführt, aus welchem durch Ersatz des Chloratoms durch OH mittels  $AgNO_3$   $\alpha$ -Myristo- $\beta$ -stearin (VI.) erhalten wurde. Daß das Myristinsäureradikal in die  $\alpha$ -Stellung des Chlorhydrins eintritt, ließ sich durch Überführung des Myristochlorhydrins (IV.) in  $\alpha$ -Monomyristin (VII.) bestätigen. Auf diese Weise kann man beliebige Verbb. dieses Typus darstellen. Damit ist der synthetische Aufbau aller Arten von Glyceriden zum Abschluß gebracht.



Erhitzt man myristinsäures K mit  $\alpha,\beta$ -Dibromhydrin 4 Stdn. auf  $140^\circ$ , so läßt sich nur Dimyristin isolieren. — Wird  $\alpha$ -Monochlorhydrin mit Myristinsäurechlorid auf dem Wasserbad zur Rk. gebracht, so bildet sich *Dimyristo- $\alpha$ -chlorhydrin*,  $C_{21}H_{59}O_4Cl$ ; F.  $36^\circ$ . Die Differenz mit dem früher gefundenen F. ( $29^\circ$ ) dürfte auf verschiedene Reinheit oder auf verschiedenes Alter der Präparate zurückzuführen sein. — Zur Darst. des  $\alpha$ -Myristo- $\alpha$ -chlorhydrins,  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})CH(OH)CH_2Cl$ , erwies es sich als notwendig, das Myristinsäurechlorid mit einem Überschuß von  $20$ – $25\%$  an  $\alpha$ -Chlorhydrin zu versetzen und die Rk. unter kräftigem Schütteln schnell zu Ende zu führen; gelbliches, leichtflüssiges Öl; ll. in Ä., Lg., Bzl., etwas schwerer l. in k. A. —  $\alpha$ -Monomyristin,  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})CH(OH)CH_2(OH)$ ; man verreibt Myristochlorhydrin mit Silbernitrit und Quarzsand zu einem homogenen Brei und erhitzt unter Einleiten von trockenem  $H_2$  10 Stdn. auf  $125$ – $130^\circ$ ; feine, weiße Blättchen aus Ä. und niedrigsd. Lg.; F. (bei langsamem Erhitzen)  $68^\circ$ ; ll. in Chlf., Ä.; swl. in Lg. und k. Ä. Durch Einw. von Phenylisocyanat erhält man nur Diphenylharnstoff.

Zu Vergleichszwecken wurde (mit H. Weyrauch)  $\beta$ -Monomyristin über das  $\beta$ -Myristo- $\alpha,\alpha'$ -dichlorhydrin dargestellt. Letzteres,  $CH_2Cl(CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})CH_2Cl$ , erhält man aus Myristinsäurechlorid und  $\alpha,\alpha'$ -Dichlorhydrin; weiße, glasige, durchsichtige Krystalle; F. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A.  $20^\circ$ ; ll. in Bzl., Ä., Lg., weniger in A., Chlf.,  $CS_2$ . — Liefert beim Erhitzen mit  $AgNO_3$  auf  $120$  bis  $125^\circ$  im Wasserstoffstrom  $\beta$ -Monomyristin,  $CH_2(OH)CH(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})CH_2 \cdot OH$ ; weiße, silberglänzende, biegsame Krystallblätter aus  $CS_2$ ; F.  $69^\circ$ ; l. in Ä., Chlf., Bzl., schwerer in A., Lg.,  $CS_2$ . —  $\alpha$ -Myristo- $\beta$ -stearo- $\alpha'$ -chlorhydrin,  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27})CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})CHCl$ , durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Myristo- $\alpha'$ -chlorhydrin mit Stearinsäurechlorid in einem mit Steigrohr versehenen Kälbehen; weiße Krystalle aus Ä.-A.; F.  $31^\circ$ ; ll. in Ä., Lg., Bzl., Chlf. und w. A.; wl. in k.

A. Das isomere  $\alpha$ -Stearo- $\beta$ -myristochlorhydrin schm. bei 26°. —  $\alpha$ -Myristo- $\beta$ -stearin,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35})\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{37}$ , durch Erhitzen von  $\alpha$ -Myristo- $\beta$ -stearo- $\alpha'$ -chlorhydrin mit  $\text{AgNO}_3$  im Wasserstoffstrom; weiße, feine Blättchen aus Lg.-Ä.; F. 58° (das isomere  $\alpha$ -Myristo- $\alpha'$ -stearin schm. bei 52–53°); ll. in Chlf., Ä., Bzl., schwerer in k. A., praktisch unl. in Lg. — In den Diacylochlorhydrinen ist das Halogen fester gebunden als in den Monoacylochlorhydrinen. In den Diacylochlorhydrinen mit gleichen Fettsäureradikalen zeigt sich die Haftfestigkeit des Chloratoms aber bei weitem nicht so erhöht, wie in den Verb. mit zwei verschiedenen Acylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3420–26. 7/12. [21/11.] 1912.)

JOST.

James Charles Philip, *Refraktion und Dispersion von Triazoverbindungen*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 93. 918; C. 1908. II. 228.) Aus Refraktion und D. weiterer von FORSTER dargestellten Triazoverbb. leiten sich unter Benutzung der EISENLOHRschen Zahlen für Atomrefraktionen u. -dispersionen für die  $\text{N}_3$ -Gruppe in gewöhnlicher Stellung die mittleren *Refraktions- und Dispersionswerte* 8,91 und 0,348 ab (vergl. CURTIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1090; C. 1912. I. 1762). Diese Werte erleiden eine Exaltation, wenn die  $\text{N}_3$ -Gruppe an einem doppelt gebundenen C steht, was bei der großen Annäherung der normalen Werte für  $\text{N}_3$  an die für Br durch Vergleich mit den entsprechenden Br-Verb. unmittelbar erkannt werden kann. Hierbei ist nur vorausgesetzt, daß die Halogenbenzole normale Refraktion (vgl. SEUBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2519) haben; bei Anwendung der EISENLOHRschen Konstanten verschwinden nun tatsächlich viele der bisher vorhandenen Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Refraktionen der o-Dihalogenbenzole, aber gerade bei dem für den Vergleich mit dem o-Triazojodbenzol wichtigen o-Bromjodbenzol bleibt die gefundene Refraktion um 0,5 hinter der berechneten zurück; aber auch dieser gegenüber zeigt die Triazoverb. eine deutliche Exaltation.

Bei 25,0  $\pm$  0,1° (korr.) wurden folgende Werte erhalten:

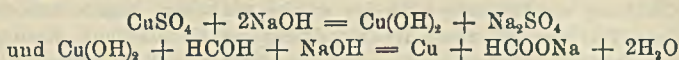
	D. <sup>25</sup> <sub>4</sub>	n <sub>a</sub>	n <sub>D</sub>	Mol.- Refr. <sub>D</sub>	n <sub><math>\beta</math></sub>	n <sub><math>\gamma</math></sub>
$\beta$ -Triazöthylamin . . . . .	1,0429	—	1,4635	22,76	—	—
$\gamma$ -Triazopropylamin . . . . .	1,0043	—	1,4615	27,38	—	—
$\alpha, \beta$ -Bistriazopropylalkohol . . . . .	1,2860	1,5032	1,5068	32,87	—	1,5226
$\alpha, \gamma$ -Bistriazoisopropylalkohol . . . . .	1,2631	1,4999	1,5033	33,28	—	1,5189
$\alpha$ -Triazo- $\gamma$ -chlorisopropylalkohol . . . . .	1,3011	1,4903	1,4933	30,28	—	1,5071
$\alpha, \beta$ -Bistriazo- $\gamma$ -chlorpropan . . . . .	1,3203	1,5038	1,5073	36,22	—	1,5233
$\alpha, \gamma$ -Bistriazo- $\beta$ -chlorpropan . . . . .	1,2999	1,5000	1,5035	36,55	—	1,5191
o-Triazojodbenzol . . . . .	1,8893	—	1,6631	48,05	—	—
$\alpha, \gamma$ -Bistriazopropylen . . . . .	1,1572	1,5148	1,5202	32,61	1,5342	—
o-Bromjodbenzol . . . . .	2,2571	—	1,6618	46,37	—	—
o-Dichlorbenzol . . . . .	1,2934	1,5424	1,5476	36,06	1,5602	1,5712
o-Chlorbrombenzol . . . . .	1,6382	1,5729	1,5786	38,81	1,6113	—
o-Chlorjodbenzol . . . . .	1,9515	1,6262	1,6331	43,64	1,6691	—
$\alpha, \beta$ -Dibrompropylalkohol . . . . .	2,1259	1,5538	1,5577	33,03	—	1,5757
$\alpha, \gamma$ -Dibromisopropylalkohol . . . . .	2,1202	1,5458	1,5495	32,73	—	1,5661
$\alpha, \gamma$ -Dibrompropylen . . . . .	1,9952	1,5339	1,5378	31,33	1,5495	—

(Journ. Chem. Soc. London 101. 1866—71. Okt. 1912. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Franz Hartwagner, *Über die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Wismut, bezw. Kupfer, bei Gegenwart starker Alkalilauge*. Versetzt man frischgefälltes Wisnuthydroxyd mit Formaldehyd, so tritt bei Abwesenheit von Alkali weder in

der Kälte, noch in der Wärme eine Metallabscheidung ein; fügt man aber *Alkalilauge* hinzu, so entsteht eine Abscheidung von *metallischem Wismut*, die jedoch erst bei einem Überschuß der Reagenzien quantitativ verläuft. Bei *Wismutchloridlsg.* tritt erst bei Anwendung eines starken Überschusses von Formaldehyd und Natronlauge überhaupt eine Rk. ein, und diese verläuft nur quantitativ, wenn die Reagenzien nicht zu verd. angewendet werden. Wärmezufuhr beschleunigt die Rk. Bei *Kupfer* verläuft die Abscheidung vollständig, wenn nach den Formeln:



gearbeitet wird. Bei Anwendung eines großen Überschusses von konz. NaOH und Formaldehyd tritt Wasserstoffentw. auf. Das in feinst verteiletem Zustande ausgeschiedene metallische Cu wirkt dabei katalytisch. Anschließend an die Unterss. wurde das Verhalten von *Chloralhydrat* und *Acetaldehyd* gegen *Gold-, Kupfer-, Wismut- und Silbersalze* geprüft. Acetaldehyd wirkt bereits in saurer Lsg. reduzierend auf Goldsalze ein und kann in alkal. Lsg. zur quantitativen Best. von Gold- und Silbersalzen benutzt werden. Chloralhydrat wirkt nur in alkal. Lsg. reduzierend, und zwar quantitativ auf Gold-, Silber- und Kupfersalze, während bei Wismut die Reduktion unvollständig bleibt. Chloralhydrat ist dem Acetaldehyd vorzuziehen, weil es infolge des Zerfalls in Ameisensäure stärker reduzierend wirkt, und weil Acetaldehyd in konz. Lsg. leicht Aldehydharz bildet. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 17—20. 30/10. 1912. München.)

JUNG.

L. Vanino und A. Schinner, *Über die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und salpetriger Säure*. Versetzt man eine *Nitritlsg.* mit *Formaldehyd*, so tritt nach dem Ansäuern eine lebhaftete Rk. ein, es entsteht *Stickstoff* nach der Gleichung  $4\text{HNO}_2 + 3\text{HCOH} = 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}$ , und zwar verläuft die Rk. bei Überschuß von Formaldehyd in bezug auf die N-Entw. quantitativ. Zur Ausführung der Rk. kann man ein Azotometer oder den zur gasometrischen Best. der Salpetersäure in Kaliumnitrat verwendeten App. benutzen. Verss., auch umgekehrt mittels dieser Rk. Formaldehyd zu bestimmen, zeigten, daß nur dann N entwickelt wird, wenn Formaldehyd im Überschuß vorhanden ist, u. daher die Rk. zu diesem Zweck nicht brauchbar ist. Auch das sogenannte FISCHERSche Salz liefert, jedoch nur beim Erwärmen, Stickstoff. Zur Vereinfachung der Berechnung wurden Tabellen mit Berücksichtigung der neuesten Werte aufgestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 21 bis 28. 30/10. 1912. Chem. Lab. der Akad. der Wiss. München.)

JUNG.

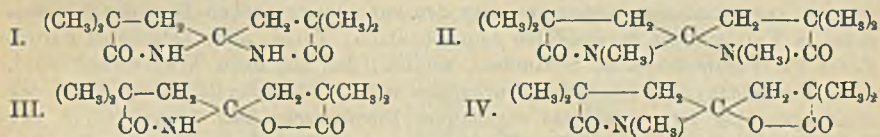
J. E. Zanetti, *Notiz über die Einwirkung von Siliciumoxychloriden auf die Natriumsalze der Fettsäuren*. Vf. hat die Einw. von *Siliciumoxychloriden* auf die Na-Salze der Fettsäuren einem eingehenden Studium unterworfen. Es werden folgende Oxychloride von Si gebildet:  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ , Kp. 136—139°,  $\text{Si}_4\text{O}_6\text{Cl}_{10}$ , Kp. 152 bis 154°,  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ , Kp. 198—202°,  $\text{Si}_6\text{O}_8\text{Cl}_{10}$ , Kp. 300°,  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , Kp. 400—440°, und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ , Kp. über 440°, die letzte Verb. ist fest. Mit W. bilden alle Oxychloride leicht HCl und Kieselsäure. Nur  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  können durch fraktionierte Dest. genügend rein hergestellt werden. Die Oxychloride ergeben mit den Natriumsalzen der Essig-, Propion- und Buttersäure die zugehörigen Anhydride neben NaCl und  $\text{SiO}_2$ . Das Verhalten der Oxychloride des Siliciums ist demnach analog dem der Oxychloride des Kohlenstoffs, Schwefels und Phosphors. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1598—1600. November [15/6.] 1912. Columbia Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Thomas Stewart Patterson und Duncan Geddes Anderson, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen*. Teil XVIII.

Die Wirkung anorganischer Salze auf die Drehung des Weinsäureäthylesters in wässriger Lösung und im homogenen Zustand. (Teil XVII: Journ. Chem. Soc. London 101. 241; C. 1912. I. 1446.) Die relativ hohe Drehung des Weinsäureäthylesters in W.,  $[\alpha]_D^{20} = +26,37^\circ$  ( $p = 10,59$ ), wird durch Zusatz von Salzen vermindert, durch Thioharnstoff etwas erhöht. Diese Wrkg. der Salze zeigt sehr große Ähnlichkeit mit der von STUBBS (Journ. Chem. Soc. London 99. 2265; C. 1912. I. 716) bei der Äpfelsäure beobachteten. Da die Salze die durch W. bewirkte Erhöhung der Drehung teilweise wieder aufheben, könnte man annehmen, daß sie einen Teil des W. durch Hydratbildung inaktiv machen; diese auch von STUBBS abgelehnte Erklärung wird dadurch widerlegt, daß in einer 6-n.  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. nahezu der Drehungswert des reinen Esters erreicht ist ohne Anzeichen dafür, daß bei weiterem Zusatz des Salzes der Einfluß aufhören würde. Andererseits wirken die Salze auf den reinen Ester in derselben Richtung, so daß Ionisation für die Erscheinung ohne Bedeutung sein dürfte; viel wahrscheinlicher ist es, daß es sich um einen speziellen Fall der Einw. gemischter Lösungsmittel auf die Drehung einer aktiven Substanz (Journ. Chem. Soc. London 95. 1128; C. 1909. II. 797) handelt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1833—40. Oktober. 1912. Glasgow. Univ. Org.-chem. Department.) FRANZ.

J. Milikan, Über die Zusammensetzung des sogenannten Phoronsäurenitrils und über einige andere Derivate der Phoronsäure und Mesitylsäure. Das durch Behandlung der bei Einw. von HCl auf Aceton sich bildenden Kondensationsprodd. mit KCN zu gewinnende sogenannte Phoronsäurenitril,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1070), hat sich als Phoronsäureanhydrodiamid (I.) erwiesen. Hydrolysiert man die Verb. mit Hilfe von HCl u. erhitzt die resultierende Phoronsäure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht Phoronsäuredimethylester,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , weiße Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $30^\circ$ , l. in Bzl.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  reagiert dieser Ester unter Rückbildung



von Phoronsäureanhydrodiamid, F.  $326-327^\circ$  unter Zers.; mit alkoh. Methylaminlsg. unter B. von Phoronsäureanhydrodimethylamid (II.), Krystalle aus PAe., F.  $136$  bis  $137^\circ$ , zl. in A., Chlf., weniger l. in W. Durch Erhitzen von Phoronsäureanhydrodiamid mit Essigsäureanhydrid erhält man Diacetylphoronsäureanhydrodiamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ , Krystalle aus PAe., F.  $89-90^\circ$ , ll. in A., weniger l. in PAe.

Läßt man auf das sogenannte Phoronsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. alkoh.  $\text{NH}_3$  einwirken, so entsteht Phoronsäurelactonanhydroamid (III.), weiße Nadeln vom F.  $205^\circ$ ; eine von PINNER unter dem Namen Phoronsäureimid beschriebene Verb. Sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $100^\circ$  in Phoronsäureanhydrodiamid. — Unterwirft man Phoronsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. der Einw. einer alkoh. Methylaminlsg., so entsteht das Methylaminsalz des Phoronsäuremonomethylamids,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\cdot\text{NH}_3$ , Nadeln aus absol. A., F.  $116-118^\circ$  unter Gasentw. Dies Salz verwandelt sich beim Erhitzen über seinen F. in Phoronsäurelactonanhydrodimethylamid (IV.), weiße Nadeln aus absol. A., F.  $110^\circ$ , ll. in A., W. — Durch Erhitzen von Mesitylsäure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man Mesitylsäuredimethylester,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , weiße Nadeln aus PAe., F.  $119-120^\circ$ , ll. in A., W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 287—97. 1/12. 1912. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

**R. R. Benschaw**, *Einige Derivate des Cholins*. (Teil II.) (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 128; C. 1910. I. 731.) Mit **F. G. Flood**. *Jodocholinjodid*,  $C_5H_{13}NJ_2 = JCH_2CH_2N(CH_3)_3J$ . Aus Äthylenjodid und Trimethylamin in Toluollsg. bei 6 bis 8-tägigem Stehen im zugeschmolzenen Rohr. Das Jodid scheidet sich in kreme-farbener, flockiger M. aus und wird gereinigt durch Umkrystallisation aus h. W. F. 237,5° (korr.). — *Perjodid*,  $C_5H_{13}NJ_4 = JCH_2CH_2N(CH_3)_3J - J_2$ . Beim Erhitzen einer Lsg. von Äthylenjodid u. Trimethylamin in irgendeinem Lösungsmittel. Aus A. und Aceton lange, glänzende Nadeln von dunkelrotbrauner Farbe. F. 160—161° (korr.). Sll. in Aceton, h. Äthylacetat; wl. in h. A. und unl. in Ä., Chlf.,  $CCl_4$ , k. Toluol, Gasolin u. in W. Beim Kochen mit W. tritt Abspaltung von Jod unter B. des Jodocholinjodids ein. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird diese Rk. sehr beschleunigt. Durch Zusatz einer Lsg. von Jod in Chlf. zu einer alkoh. des Jodocholinjodids erhält man ebenfalls das Perjodid. — *Jodocholin, Nitrat*,  $C_5H_{13}O_3N_2J = JCH_2CH_2N(CH_3)_3NO_3$ . Aus Jodocholinjodid u.  $AgNO_3$ . Aus abs. A. dünne glänzende Platten von unbestimmtem F., die bei 177° erweichen u. bei 183,5° (korr.) völlig geschmolzen sind. Sll. in k. W. u. A., wl. in Aceton u. nahezu unl. in Ä., Bzl., Gasolin u.  $Cl_4$ .

Mit **B. M. MacBride**: *Bromcholinbromid*,  $C_5H_{13}NBr_2 = BrCH_2CH_2N(CH_3)_3Br$ . Aus Trimethylamin u. Äthylenbromid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 70—80° (2 Stdn.). Aus A. Krystalle vom F. 235,5° (korr.). Sll. in W. u. A., wl. in Amylalkohol, swl. in Aceton, unl. in Bzl., Gasolin,  $CCl_4$  und  $CCl_3H$ . — *Bromcholin, Nitrat*,  $C_5H_{13}O_3N_2Br = BrCH_2CH_2N(CH_3)_3NO_3$ . Aus dem Bromid u.  $AgNO_3$ . Aus A. zeigt die Verb. bei 174° eine Erweichung und Zers. u. ist bei 200° (korr.) völlig geschmolzen. Große, nadelförmige Krystalle, die etwas hygroscopisch sind. Ll. in W. u. A., wl. in h. Amylalkohol, swl. in Aceton u. praktisch unl. in Gasolin, Bzl., Ä.,  $CCl_4$  u.  $CCl_3H$ . Bromcholinbromid und Jodocholinjodid ergeben beim Schütteln mit  $Ag_2O$  Neurinbromid u. Neurinjodid (vgl. BODE, LIEBIGS Ann. 267. 268.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1615—19. November. [6/9.] 1912. Middletown, Conn. Wesleyan Univ.)

STEINHORST.

**Arthur Harden** und **William John Young**, *Die Darstellung von Glykogen und Hefegummi aus Hefe*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 1224; C. 1902. II. 906.) Zerriebene Hefe wird mit W. ausgekocht, der wss. Extrakt mit A. gefällt und der Nd. 2 Stdn. mit 60%ig. KOH erhitzt. Man fällt wieder mit A., wäscht mit wss.-alkoh. KOH, neutralisiert die wss. Lsg. des Nd. mit Essigsäure und reinigt das *Glykogen* durch wiederholtes Umfällen aus W. durch A. Zur Abtrennung des *Hefegummis* löst man das Rohglykogen in W. und sättigt die Lsg. mit  $(NH_4)_2SO_4$ ; das gefällte Glykogen wird durch Dialyse vom Salz befreit und mehrfach umgefällt; es enthält dann keinen N und nur 0,02% Asche. Der Hefegummi wird durch Dialyse und darauffolgender Fällung mit A. gewonnen; er zeigte  $[\alpha]_D = +66,76^\circ$ , lieferte bei der Hydrolyse einen reduzierenden Zucker von  $[\alpha]_D = +12,8^\circ$ , woraus ein Phenylhydrazon, F. 189—190°, erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1928—30. Okt. 1912. LISTER Inst. Biochem. Department.)

FRANZ.

**Edward B. Taylor**, *Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs*. (Fortsetzung von Journ. Franklin Inst. 165. 141; C. 1908. II. 401.) Bericht über die neueren Fortschritte mit besonderer Berücksichtigung der Erfolge der elektrischen Retorte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 557—59. August. [22/5.] 1912. Penn Yan. New York.)

BLOCH.

**Alfred Stock** und **Paul Praetorius**, *Zur Kenntnis des Kohlensubstoffs*,  $C_3S_2$ . Der durch Verdampfen von Tellurelektroden mittels des Lichtbogens unter  $CS_2$

darzustellende Tellurkohlenstoff (vgl. STOCK, BLUMENTHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1832; C. 1911. II. 510) enthielt als stechende riechende Beimengung — vielleicht ist der Geruch nur durch diese Beimengung verursacht — die Verb.  $C_3S_2$ , das *Tricarboniumdisulfid* von v. LENGYEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2960; C. 94. I. 407). Da diese Verb. in allen Stücken, Formel, äußere Eigenschaften, leichte Polymerisierung und auch Konstitution dem Kohlenoxyd,  $C_3O_2$ , entspricht, so nennen sie die Vf. *Kohlensubsulfid*. Es ist als *Anhydrid der Thiomalonsäure*,  $S : C : C : C : S$ , aufzufassen.  $C_3S_2$  läßt sich außer nach v. LENGYEL (Brennen eines Lichtbogens zwischen Kohleelektroden in sd.  $CS_2$ ) noch nach verschiedenen Verf. aus *Schwefelkohlenstoff herstellen*. Man erhält zunächst verd. Schwefelkohlenstofflsgg., in denen sich außer  $C_3S_2$  wechselnde Mengen von Verunreinigungen, wie Schwefel, Kohlenstoffpolysulfide(?) etc. befinden. Diese werden durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. In den hinterbleibenden reinen  $C_3S_2$ -Lsgg. bestimmt man den Gehalt an  $C_3S_2$  durch Eindampfen mit Br und Wägen des Rückstandes, dessen Zus. der Formel  $C_3S_3Br_6$  entspricht. Die Überführung in das Bromid verläuft quantitativ.

$C_3S_2$  entsteht beim Erhitzen von  $CS_2$ -Dämpfen im Quarzrohr, am besten bei 1000—1100°, beim Überspringen des Lichtbogens in fl.  $CS_2$  zwischen Graphit-elektroden (auch infolge Zerlegung des  $C_3S_2$  durch die Hitze) u. durch Verstäuben von Metallen in fl.  $CS_2$ ; hierbei sind die Ausbeuten wesentlich vom Elektrodenmetall abhängig; wenig  $C_3S_2$  entsteht, wenn das betreffende Metall sehr rasch verdampft, viel entsteht, wenn die Verdampfung durch Beimischung von Graphitpulver künstlich herabgesetzt wird. Zur Darst. verwenden die Vf. Elektroden aus Antimon mit etwa 7% Graphit (Vorschrift zur Darst. vgl. im Original). Zur Reinigung wird die  $CS_2$ -Lsg. mit Quecksilber und Phosphorperoxyd geschüttelt, dann auf dem Wasserbad und zur Entfernung des  $CS_2$  im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe bei Zimmertemp. eingeengt und schließlich im Hochvakuum in eine gut gekühlte Vorlage dest. Es bildet eine leuchtend rote, stark lichtbrechende Fl. vom F.  $-0,5^\circ$  u. erstarrt zu einer gelbroten Substanz; D.<sup>15</sup> 1,319; Dampfdruck bei 20—90° 1—48 mm; mischt sich unverändert mit  $CS_2$  und Bzl.; die alkoh. Lsg. zers. sich nach kurzem Stehen. Die Lsgg. in  $CS_2$  sind in großer Verdünnung lachsfarben, bei stärkerer Konz. gelbbraun. Bei einem Gehalt an  $C_3S_2$  bis zu 1% sind die Lsgg. im Dunkeln recht beständig, bei höherem Gehalt scheiden sich schwarze Polymerisationsprodd. aus. Das tun auch die verdünntesten Lsgg. im Sonnenlicht. Metallisches Cu oder Hg beiben in den Schwefelkohlenstofflsgg. des  $C_3S_2$  blank; ihre Sulfide, besonders schnell CuS, entziehen den Lsgg. das  $C_3S_2$ , offenbar infolge einer langsamen Additionsrk.

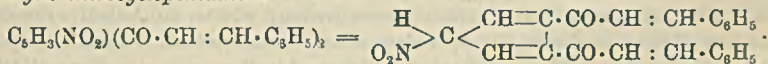
Bei Zimmertemp. langsam, bei 100° in wenigen Minuten verwandelt sich  $C_3S_2$  in schwarze, kohleähnliche Polymerisationsprodd., ohne daß dabei  $CS_2$  entsteht. Der Reaktionsverlauf entspricht einigermaßen demjenigen einer bimolekularen Rk. Die schwarze Substanz wird durch W., NaOH, HCl und auch durch Chlorwasser nicht verändert. Im Vakuum erhitzt, zerfällt sie im wesentlichen in Schwefelkohlenstoff u. in einen bei dunkler Rotglut beständigen kohleähnlichen Rückstand, der noch große Mengen Schwefel enthält. Diese Zers. entspricht ganz dem Verhalten der Polymerisationsprodd. des Kohlenoxyds. — Das Kohlensubsulfid reagiert mit *Anilin* glatt unter B. von *Thiomalonanilid*,  $C_{15}H_{14}N_2S_2 = CH_2(CS-NHC_6H_5)_2$ ; Nadeln (aus Bzl.); schm. bei 150—151° zu einer roten Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3568—78. 7/12. [25/11.] 1912. Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.)

BLOCH.

William J. Hale, *Studien in der Cyclopentadienreihe. I. 2,3-Diacetyl-5-nitrocyclopentadien*. Vf. hat eine Reihe von Salzen des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1596; C. 1912. II. 104) beschriebenen *2,3-Diacetyl-5-nitrocyclopentadiens* her-

gestellt. *Natriumsalz*,  $C_6H_2(NO \cdot ONa)(COCH_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Das in W. suspendierte freie Pentadien wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß sich die Hauptmenge löst, von dem Ungelösten wird abfiltriert und das gebildete gelbe Na-Salz am nächsten Tage abgesaugt. — *Kaliumsalz*,  $C_6H_2(NO \cdot OK)(COCH_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Analog dem Na-Salz hergestellt. Rote, hexagonale Prismen, die leichter l. sind als das Na-Salz. — *Bariumsalz*,  $[C_6H_2(COCH_3)_2(NO \cdot O)]_2Ba \cdot 5H_2O$ . Dünne, gelbe Prismen. — *Monoxim*,  $\{C_6H_3(NO_2)(COCH_3)[C(CH_3):NOH]\}$ . Unl. in Lg.,  $CS_2$ , wl. in Bzl., Chlf., Ä. u. h. W. Lll. in Aceton, aus welchem es durch Zugabe von Lg. ausgefällt wird. Sll. in A., Essigäther, Eg. Aus A. Büschel glänzender, orangegeletter Blättchen. F. unter Zers.)  $155^\circ$ . Ein Dioxim konnte nicht erhalten werden. — *Monanil*,  $C_6H_3(NO_2)(COCH_3)[C(CH_3):NC_6H_5]$ . Wl. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigester. Unl. in W. u. Lg., ll. in A.,  $CS_2$  und Eg. Aus verd. Essigsäure oder A. Büschel gelber Nadeln, F.  $166,5^\circ$ . Ein Dianil konnte nicht hergestellt werden, auch ist es nicht gelungen, ein Oxim des Monanils herzustellen. — *Monophenylhydrazon*,  $C_6H_3(NO_2)(COCH_3)[C(CH_3):N \cdot NHC_6H_5]$ . Aus A. schmale, gelbe Nadeln. F. (unter Zers.)  $175-180^\circ$ . Lll. in Chlf., Essigester u. Aceton; wl. in Eg., A., oder Bzl., praktisch unl. in Ä., W. und Lg. Erhitzt man das Monophenylhydrazon für längere Zeit in wasserfreiem Lösungsmittel, so tritt eine Umwandlung in eine bicyclische, noch näher zu untersuchende Verb. ein. Das gleiche Resultat wird durch die Einw. alkal. Fl. erreicht. — *Monohydrazon*,  $C_6H_3(NO_2)(COCH_3)[C(CH_3):N \cdot NH_2]$ . Resultiert aus A. in Form kleiner Knötchen, die sich zwischen  $185$  und  $190^\circ$  zersetzen. Wl. in Bzl., Essigester, Chlf., Aceton, Ä. u. Eg., unl. in Lg., W.,  $CS_2$ ; ll. in A. In Alkali mit roter Farbe l., nach längerem Stehen scheiden sich noch näher zu untersuchende Krystalle ab. Die gleiche B. tritt ein, wenn das Cyclopentadien längere Zeit in Berührung mit dem freien Hydrazin tritt.

*Natriumsalz des 2,3-Dicinnamyl-5-nitrocyclopentadiens*,  $C_6H_2(NO \cdot ONa)(CO \cdot CH : CHC_6H_5)_2$ . Ein Molekül des Natriumsalzes des Diacetylnitrocyclopentadiens wird in der 10-fachen Menge W. gelöst, der noch die gleiche Menge A. zugegeben wird, nach Zugabe von 3—4 Molekülen Benzaldehyd und 7—8 Molekülen NaOH überläßt man das Gemisch 36 Stdn. der Ruhe. Fast unl. in W., wl. in A., ll. in Aceton. Aus Aceton mit Lg. ausgefällt, kleine gelbe Prismen. Die in W. suspendierte Substanz ergibt beim Erwärmen mit konz. HCl keine Einw. Durch Ansäuern mit Essigsäure in der Acetonlsg. erhält man das freie Pentadien: *2,3-Dicinnamyl-5-nitrocyclopentadien*:



Unl. in W. u. Lg. Wl. in A., Aceton, Essigester,  $CCl_4$ , Bzl., Ä., etwas mehr l. in  $CS_2$ . L. in Chlf. Aus Chlf. mit Lg. ausfällbar in Form kleiner, orangegeletter Nadeln, die sich zwischen  $253-255^\circ$  zersetzen. — Die Best. der Acetylgruppen des Diacetylnitrocyclopentadiens mittels Jod in alkal. Lsg. ausgeführt ergibt die Anwesenheit zweier Methylgruppen. — Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. entstehen aus dem Kaliumsalze 1 Mol. Oxalsäure, 2 Mol. Essigsäure, 3 Mol.  $CO_2$  u. 1 Mol.  $HNO_2$ . Halogen, Halogenwasserstoffsäure, Sulfurylchlorid u. Nitrosylchlorid wirken auf das 2,3-Diacetyl-5-nitrocyclopentadien nicht ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1580—90. November. [30/8.] 1912. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)

STEINHORST.

W. Tombrock, *Die Benzolstruktur, vom thermochemischen Standpunkt betrachtet*. Der Einwand REDGROVES (Chem. News 106. 173; C. 1912. II. 2068) ist berechtigt. Dagegen würde aus der Verbrennungswärme des Benzols nach der KEKULÉschen Formel ein thermischer Effekt der Ringschließung oder der aromatischen Natur

von 41,6 cal. zu berechnen sein, während die Formel von ARMSTRONG u. BAEYER diesen Einfluß praktisch zu 0 machen würde. (Chem. News 106. 201—2. 25/10. [14/10.] 1912. Utrecht.) FRANZ.

H. Stanley Redgrove, *Einige Bemerkungen zur Thermochemie des Benzols*. Würde die aromatische Natur eines Stoffes einen besonderen thermochemischen Effekt (vgl. vorst. Ref.) haben, so würde hierdurch eine besondere Strukturformel nötig, was aber gerade für die KEKULÉsche Formel nicht zutrifft. Die Berechnung (vgl. Chem. News 98. 80; C. 1908. II. 1765) der thermochemischen Versuchsergebnisse THOMSENS schließt die KEKULÉsche Formel aus. Unter der Annahme, daß Benzol ein völlig gesättigter Stoff ist, ist die Verbrennungswärme allerdings etwas größer als die berechnete. Die hierdurch angedeutete Spannung in der Molekel würde einer Ablenkung von ca. 3° aus der normalen Lage der Valenzen entsprechen. Eine dieser Bedingung genügende Formel des Bzls. scheint nicht möglich zu sein. Jedenfalls ist die zentrische Formel, welche keine aliphatischen Analogien enthält, schon deshalb vorzuziehen, weil sie am deutlichsten zum Ausdruck bringt, daß der molekulare Zustand des Bzls. noch unbekannt ist. (Chem. News 106. 224—25. 8/11. 1912. London. Regent Street. The Polytechnic.) FRANZ.

Artur Bygdén, *Über 1-Phenyl-2,2-dimethylpropan, ein neues Amylbenzol*. Die Synthese wurde nach folgender Rk. ausgeführt:



Eine aus Benzylchlorid und Mg in Ä. bereitete Lsg. von Benzylmagnesiumchlorid wird unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit in eine äth. Lsg. von Tertiärbutylbromid eingetragen, das Gemisch 40 Stdn. lang im Sieden erhalten u. schließlich durch vorsichtigen Zusatz von mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertem W. zers. Es ergaben sich folgende Schlußfraktionen: I. Kp. 115—184° (6,2 g), II. Kp. 184—186° (22,7 g), III. Kp. 186—270° (7,6 g) und IV. Kp. 270—360° (4,4 g). I. enthält Toluol, IV. Dibenzyl. In der Hauptfraktion II. ist noch ein sauerstoffhaltiger Körper vorhanden, der durch Schütteln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lsg. gebracht u. so entfernt werden kann. Der zurückbleibende, noch zweimal über Na destillierte KW-stoff besteht alsdann aus 1-Phenyl-2,2-dimethylpropan, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; farblose, ziemlich stark lichtbrechende Fl.; Kp.<sub>757,6</sub> 185,6—186,0° (korr.); D.<sup>18,3</sup> 0,8581; n<sub>D</sub><sup>18,3</sup> = 1,48837. Besitzt angenehmen, stark aromatischen, etwas an Anisöl erinnernden Geruch; es gleicht in dieser Hinsicht dem entsprechenden Si-KW-stoffe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Unter den acht theoretisch möglichen Amylbenzolen ist dieser KW-stoff das siebente mit Sicherheit bekannte; es fehlt nur noch das 1-Phenyl-2-methylbutan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung der Konstitution u. einiger physikalischer Konstanten der bekannten Amylbenzole, sowie eine vollständige Literaturangabe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3479—83. 7/12. [21/11.] 1912. Experimentalfaltet bei Stockholm. Agrikulturchem. Lab.) JOST.

A. F. Holleman, *Studien über die Substitution im Benzolkern*. (Mitbearbeitet von T. van der Linden.) Unterwirft man 5-Nitro-2-jodtoluol, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · J · NO<sub>2</sub>, der Reduktion mittels Fe-Pulvers u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so entsteht 5-Amino-2-jodtoluol, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · J · NH<sub>2</sub>, weiße Blättchen, F. 42°. Durch Diazotierung dieses Körpers in HBr-Lsg. und Behandlung mit CuBr erhält man 5-Brom-2-jodtoluol, CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · JBr, hellgelbes Öl, Kp. 262—265°, n<sub>D</sub><sup>14</sup> = 1,6484; eine Verb., die auch durch Bromierung von o-Jodtoluol bei Ggw. von Fe-Pulver zu gewinnen ist. Die Angabe von HIRTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1405; C. 96. II. 169), daß hierbei als Hauptprod. 4-Brom-2-jodtoluol entstände, ist irrig. Die Nitrierung des 5-Brom-2-jodtoluols durch



Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,52 ergibt 3-Brom-2,6-dinitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2$ , F. 103—104°. — Als Nebenprod. bei der Bromierung des o-Jodtoluols wurde ein Öl gewonnen, welches bei der Nitrierung ein Bromjoddinitrotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBrJ}(\text{NO}_2)_2$ , vom F. 178—181°, lieferte. Mit 3-Brom-2,6-dinitrotoluol gibt dies Bromjoddinitrotoluol ein eutektisches Gemisch vom F. 92—93°. — Die Chlorierung des o-Chlornitrobenzols,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ , bei Ggw. von  $\text{SbCl}_5$  ergibt 2,5- u. 2,3-Dichlornitrobenzol; die Angabe von COHEN und BENNET (Journ. Chem. Soc. London 87. 323; C. 1905. I. 1315), daß auch 2,4-Dichlornitrobenzol bei dieser Rk. gebildet werde, ist irrig. — Die Verss. bestätigen die vom Vf. früher aufgestellte Regel, daß der von einem neuen Substituenten beim Eintritt in den mono- oder disubstituierten Benzolring eingenommene Platz nur von dem oder den bereits vorhandenen Substituenten abhängt und von der Natur des neu eintretenden Substituenten unabhängig ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 267—80. 1/12. 1912. Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

A. L. Hyde, Ein ungewöhnlicher Fall eines spezifischen Gewichts. Wird ein fester Körper von höherem spez. Gewicht als das fl. Lösungsmittel in demselben gelöst, so ist das spez. Gewicht stets ein höheres als das des reinen Lösungsmittels. p-Nitrotoluol (D. 1,2856), welches ein höheres spez. Gewicht als  $\text{CS}_2$  (D.<sup>20</sup> 1,2660) hat, ergibt in Lsg. mit demselben eine starke Verminderung des spez. Gewichtes ungefähr proportional dem Prozentgehalt der Lsg. an p-Nitrotoluol, z. B. bei 26,5% D.<sup>20</sup> 1,2370, bei 97,3% D.<sup>20</sup> 1,2035. Diese Beziehung wird durch die Formel:  $1,2660 - 0,0013 a$  ausgedrückt, worin  $a$  den Gehalt an p-Nitrotoluol ausdrückt. Das Volumen des Gemisches aus  $b$  Vol. p-Nitrotoluol und 100 Vol.  $\text{CS}_2$  kann nach folgender Formel ziemlich genau berechnet werden:  $V = 100 + b + 0,125 b$ . Man erhält beim Mischen beider eine Lsg., es tritt keine chemische Rk. ein, was durch die Abkühlung erwiesen ist, wie auch dadurch, daß p-Nitrotoluol durch Verdampfen des  $\text{CS}_2$  wieder gewonnen werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1507—9. November. [30/8.] 1912. Pittsburgh, PA. Explosives Chem. Lab. U. S. Bureau of Mines.)

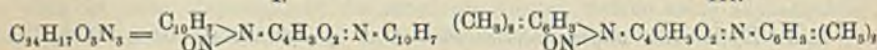
STEINHORST.

W. H. Warren und M. R. Grose, Über die Reaktionen gewisser Fumar- und Maleinsäurederivate mit aromatischen Aminen. (Vgl. WARREN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1082; C. 1912. II. 1008.) Die Anilide der Fumar- u. Maleinsäure können nicht durch direkte Einw. von Anilin gewonnen werden. Es resultiert das Phenylaminosuccinphenylimid; zu der B. bedarf es der Ringbildung und der Addition. Die Rk. ist auf andere aromatische Amine ausgedehnt, und analog gebaute Verbb. mit o-, m- und p-Toluidin,  $\beta$ -Naphthylamin, Xylidin (4-Amino-1,3-xylol), Benzylamin u. p-Phenetidin in Rk. gebracht. Die erhaltenen Verbb. sind einmal durch die Analyse und dann durch das Nitrosoderivat identifiziert. Die Rk. wird durch die Ggw. von Halogen- und Carboxylgruppen im aromatischen Ring gehindert. In bezug auf die Reihenfolge der Ringschließung und Addition ist anzunehmen, daß die Anlagerung auf die Ringschließung folgt.

Experimenteller Teil. Monomethylfumarat,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ . Aus Dimethylfumarat und einer Lsg. von Alkali in absol. Methylalkohol, F. 143°. Aus A. flache, abgestumpfte Prismen. In h. W. etwas ll. als in k. Ll. in Ä. u. A., wl. in Chlf, Bzl. u.  $\text{CS}_2$ . — Phenylaminosuccinphenylimid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Monomethylfumarat bei 100°, oder 2 Mol. Anilin u. 1 Mol. Dimethyl- oder Diäthylfumarat bei ca. 125° oder mit 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Fumarsäure bei 140—150°, F. 210—211°. Aus A. weiße Krystalle, aus Eg. schwach gelb gefärbt. —  $\beta$ -Naphthylaminosuccin- $\beta$ -naphthylimid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . 1 Mol. Fumarsäure wird mit

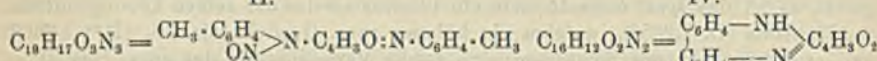
2 Mol.  $\beta$ -Naphthylamin einige Stdn. im Ölbade erhitzt. Aus Eg. kleine, gelbe Nadeln vom F. 250—255° (unter Zers.). Sl. in Aceton, l. in A., Eg. und Bzl., praktisch unl. in Ä. und Lg. Aus Aceton weiße Krystalle. — *Nitrosoderivat* (I). Aus Aceton rhombische Krystalle vom F. ca. 260°; ll. in h. A. oder Bzl., wl. in h. Chlf., u. unl. in Ä. oder Lg. — *o-Tolylaminosuccin-o-tolylimid*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3O_2 : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Analog der Naphthylverb. hergestellt. Aus A. kleine, weiße Nadeln, F. 112—113°; l. in A., Aceton, Chlf., Bzl. und Eg., fast unl. in Ä. und PAe. — *Nitrosoderivat* (II). Aus sehr verd. A.; nicht gut definierte Krystalle vom F. 85°. Ll. in A., Chlf., Ä., Bzl., Aceton und Eg., praktisch unl. in Lg. — Analog erhält man das *m-Tolylaminosuccin-m-tolylimid*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Aus A. kleine, weiße Nadeln vom F. 130°. Außer in Ä. und Lg., worin die Verb. wl. ist, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. — *Nitrosoderivat*,  $C_{18}H_{17}O_2N_3$ . Aus A. weiße Platten vom F. 120°. Ll. in A., Chlf., Bzl., Aceton und Eg., wl. in Ä. —

I.

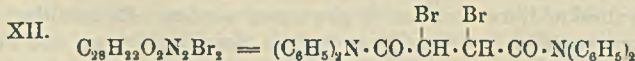
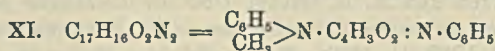
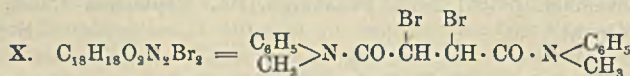
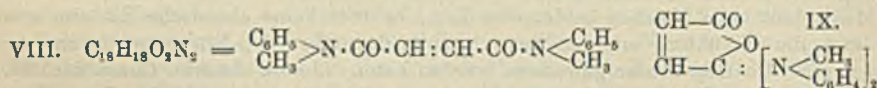
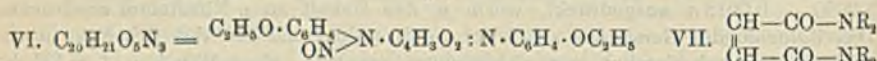
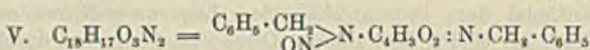


III.

II.



IV.



*p-Tolylaminosuccin-p-tolylimid*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Aus A. weiße Nadeln vom F. 209—211°. Wl. in A., k. Bzl. und Eg., unl. in Ä. und Lg. Aus Eg. umkrystallisiert, erhält man auch hier gelb gefärbte Krystalle. — *Nitrosoderivat*,  $C_{18}H_{17}O_2N_3$ . Aus h. A. in Form von Büscheln weißer Nadeln mit dem F. 169—170° erhältlich; l. in Eg., Bzl. und Chlf., in Ä. praktisch unl. — *2,4-Dimethylphenylaminosuccin-2,4-dimethylphenylimid*,  $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_4H_5O_2 : N \cdot C_6H_3 : (CH_3)_2$ . Analog den vorhergehenden Verb. hergestellt aus Fumarsäure und Xylidin (4-Amino-1,3-xylol). Aus A. Büschel schwach gelb gefärbter Nadeln vom F. 132—133°. Wl. in Ä. u. Lg.; l. in Chlf., Bzl. und Eg. — *Nitrosoderivat* (III). Aus sehr verd. A. nicht bestimmt definierte Krystalle von gelber Farbe, deren F. zwischen 80 und 90° liegt.

Während mit p-Phenylendiamin keine genau zu charakterisierende Verb. resultiert, erhält man aus Fumarsäure und Benzidin *Semibenzidaminosuccinsemibenzidimid* (IV). In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unl. In kochender HCl ohne Zers. l., mit  $HNO_3$  erhält man eine rote Lsg.; mit  $H_2SO_4$  (heiß) eine kaum gefärbte Lsg. Kochende Alkalien rufen keine Veränderung hervor. F. über 300°.

— *Benzylaminosuccinbenzylimid*,  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_4H_3O_2 : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Fumarsäure oder dem Äthylester und Benzylamin herstellbar durch Erhitzen auf  $150^\circ$  für mehrere Stdn. Aus A. kleine, weiße Nadeln vom F.  $205^\circ$ . Ll. in h. Bzl., Eg. und Chlf., praktisch unl. in Ä. und Lg. Die Verb. hat einen ausgesprochen bitteren Geschmack. — *Nitrosoderivat* (V.). Aus A. kleine, weiße Nadeln vom F.  $156^\circ$ . Ll. in A., Eg. und Aceton, swl. in Chlf. und Bzl., praktisch unl. in Ä. — *p-Äthoxyphenylaminosuccin-p-äthoxyphenylimid*,  $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_4H_3O_2 : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ . Aus Fumarsäure und p-Phenetidin resultiert eine Verb., die aus A. in Form sehr kleiner Nadeln vom F.  $204-205^\circ$  erhalten wird. Ll. in h. Eg. und Chlf., wl. in h. Bzl., swl. in Ä. u. Lg. — *Nitrosoderivat* (VI.). Aus A. kurze, dicke, gelbe Nadeln vom F.  $133-134^\circ$ ; ll. in h. A., Chlf. u. Bzl., fast unl. in Ä. und Lg.

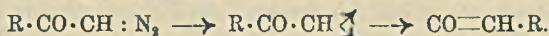
Methylanilin und Diphenylamin ergeben mit Fumarsäure und Fumarylchlorid Verb. der Formel VII. Methylanilin ergibt mit Fumarsäure, Fumarylchlorid und Maleinsäureanhydrid die gleiche Verb. Es muß demnach bei der Einw. von Amin auf das Maleinsäureanhydrid eine Umwandlung der malenoiden in die fumaroide Form angenommen werden. Andererseits muß eine Umwandlung der fumaroiden in die maleinoide Form angenommen werden bei der Einw. von Anilin auf Fumarsäure unter B. des Phenylaminosuccinphenylimids. — *Fumarmethylanilid* (VIII.). Aus Fumarsäure (1 Mol.) und Methylanilin (3 Mol.) durch Erhitzen im Ölbad für mehrere Stdn. herstellbar. Aus A. kleine, weiße Nadeln vom F.  $187-188^\circ$ . Die gleiche Verb. wird mit Fumarylchlorid und Maleinsäureanhydrid erhalten. Die Verb. ist identisch mit dem von PIUTTI (Gazz. chim. ital. 16. 24) beschriebenen Methylphenylaminofumarid, dem PIUTTI die Formulierung IX. zuschreibt. Die Struktur dieser Verb. hängt von der Struktur des Fumarylchlorids ab, ist für diese die symmetrische Form angenommen, so ist die Formulierung der Vff. richtig, wird aber das Chlorid als unsymmetrisch angenommen, so muß die Formel PIUTTIS gültig sein. — *Dibromsuccinmethylanilid* (X.). Aus der vorübergehenden Verb. und Brom in Chlf.-Lsg. Aus A. kurze, hexagonale Prismen vom F.  $214^\circ$ ; wl. in A., h. Chlf. Identisch mit dem von PIUTTI (l. c.) hergestellten Dibrommethylphenylaminofumarid. — *Methylphenylaminosuccinmethylanilid* (XI.). Maleinanil addiert Methylanilin äußerst leicht. Aus A. lange Nadeln vom F.  $173^\circ$ . — *Fumartetraphenylamid*,  $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ . Aus Fumarylchlorid (1 Mol.) und Diphenylamin (4 Mol.) in wasserfreiem Ä. Aus Eg. kleine, weiße Nadeln vom F.  $272-273^\circ$ ; l. in h. Eg., h. Chlf., wl. in h. A. und Aceton, unl. in Ä. und Lg. PIUTTIS (l. c.) *Diphenylaminofumarid* ist mit genannter Verb. identisch. Diphenylamin mit Maleinanil in Rk. zu bringen, gelingt nicht. — *Dibromsuccintetraphenylamid* (XII.). Aus der vorübergehenden Verb. und Brom in Chlf. Aus Eg. kleine, weiße Nadeln vom F.  $231^\circ$ ; wl. in h. Eg. und h. Chlf., swl. in h. A. und Aceton, unl. in Lg. u. Ä. — *Diphenylaminomaleinsäure*,  $C_{16}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$ . Aus Maleinsäureanhydrid (1 Mol.) und Diphenylamin (2 Mol.) bei  $100^\circ$ . Aus Alkohol strahlenförmig angeordnete Krystalle vom F.  $130^\circ$ . Die völlige Löslichkeit in Alkalien spricht für den Säurecharakter. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1600-13. Nov. [16/9.] 1912. Worcester, Massachusetts. CLARK Univ.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta, *Die Bildung und Zersetzung von Benzylmonochloraminen und Benzylchloraminen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 166; C. 1912. I. 1212.) Benzylamin gibt mit Dichlorharnstoff *Benzylmono-* u. *Benzylchloramin*, die erstere Verb. resultiert bei Überschuß von Benzylamin, die letztere beim Überschuß von Dichlorharnstoff. Die Dichlorverb. ist stabiler als die Monochlorverb., die Hydrolyse schreitet auch infolgedessen viel langsamer vor. Bei längerem Stehen ohne W. bildet sich infolge Oxydation Benzoesäure neben  $NH_4Cl$  u.  $HCl$ . (Journ.

Americ. Chem. Soc. **34**. 1613—15. Nov. [14/9.] 1912. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Ludwig Wolff, *Über Diazoanhydride (1,2,3-Oxydiazole oder Diazoxyde) und Diazoketone*. Vf. hat im Anschluß an frühere Verss. (vgl. LIEBIGS Ann. **333**. 1; C. 1904. II. 779) *Acetylaceton-diazoanhydrid* dargestellt und in *Diazoaceton* übergeführt. Beide Verbb. schließen sich in ihrem Verhalten den früher beschriebenen eng an. Das Diazoaceton liefert mit Cyankalium das Azocyanid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ , das durch Jod in unsymm. Dijodaceton übergeführt wird. Aus letzterem entsteht bei der Belichtung Jod u. Methylglyoxal. Die aus dem *Diazoaceton* durch Reduktion früher erhaltene farblose Dihydroverb. ist wahrscheinlich das *Hydrazon des Phenylglyoxals*. Letzteres wird durch Permanganat leicht wieder zu *Diazoaceton* oxydiert. Es reduziert auch sofort ammoniakalische Silberlg. Hierbei entsteht aber das *Amid der Phenyllessigsäure*, indem das Silberoxyd katalytisch die anormale Umsetzung des primär gebildeten *Diazoaceton* veranlaßt. Es ergab sich, daß *Diazoketone*,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$ , die mit sd. W. normalerweise in die Alkohole  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  übergehen, bei Ggw. von Silberoxyd die Fettsäuren  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , liefern. Ebenso gehen die *Diazoketone*, die gegen Ammoniak recht beständig sind, bei Ggw. von Silberoxyd schon in der Kälte sofort in das Amid  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$  über. Mit Anilin liefern die *Diazoketone* bei höherer Temp. Säureanilide, während sie mit Anilin u. anderen primären Aminen bei Ggw. von Essigsäure 1,2,3-Triazole geben. Die Ursache der unter Abspaltung des Stickstoffpaares verlaufenden Umlagerung ist vermutlich immer die gleiche. Vf. nimmt an, daß als Zwischenprodd. auf folgende Weise Ketene entstehen:

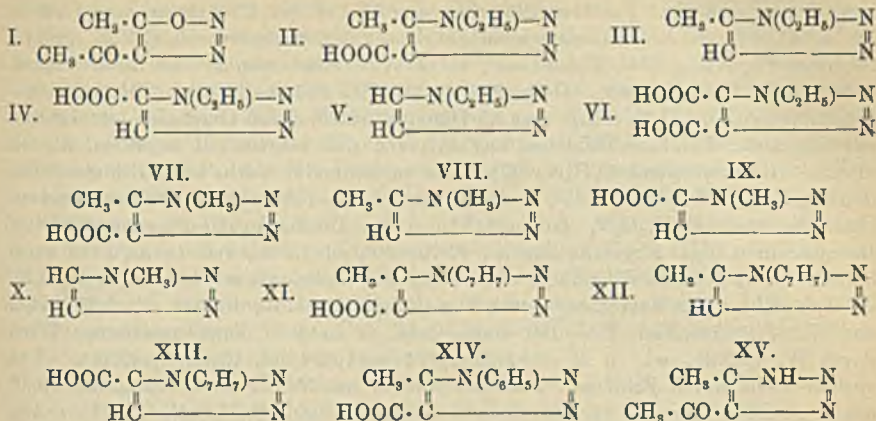


Bezüglich der *Diazoanhydride* braucht man nicht eine primär erfolgende Umwandlung in *Diazoketone* anzunehmen, da der Zerfall cyclischer Verbb. mit der Gruppe  $\text{N} = \text{N}$  im Ring eine oft zu beobachtende Erscheinung ist. Bezüglich der Konstitution der *Diazoanhydride* nimmt Vf. vorläufig an, daß es sich um ringförmige Gebilde (Oxydiazolringe) handelt, und, daß *Diazoanhydride* u. *Diazoketone* verschiedenartige Konstitution besitzen.

Experimenteller Teil. *Phenylglyoxalhydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$ . Aus *Diazoaceton* phenol u. Schwefelwasserstoff. Farblose Nadeln aus W. oder Bzl., F. 120—121°, zll. in A., wl. in Ä. u. k. W. Wird durch verd. SS. sehr leicht gespalten. Zers. sich beim Erhitzen für sich oder mit Natronlauge in Stickstoff u. *Acetophenon*. — *Acetylphenylglyoxalhydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Farblose Prismen aus A., ll. in Chlf., wl. in W. und Ä., F. 145—146°. Erstarrt beim Abkühlen zu einer anscheinend amorphen M. vom F. 114—116°, die aber bei 116—120° wieder in die kristallinische Substanz vom F. 145—146° übergeht; l. in verd. Natronlauge oder warmer Pottaschelsg. — *Phenylglyoxal-p-nitrobenzalazin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Aus *Phenylglyoxalhydrazon* u. *p-Nitrobenzaldehyd* neben *p-Nitrobenzalazin*. Spitze, gelbe Prismen aus Chlf. + A., F. 138°, swl. in den meisten Lösungsmitteln außer Chlf. Tiefrot l. in alkoh. Natronlauge.

(Gemeinsam mit R. Greulich.) *Anhydrid des Diazoacetylacetons (Acetylmethyl-1,2,3-oxydiazol)*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (I.). Aus *Aminoacetylaceton* mit salpetriger S. Gelbliches, eigenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl. Erstarrt bei -17° noch nicht. Läßt sich nicht destillieren. Explodiert beim Erhitzen. — *Diazoaceton (Acetyldiazomethan)*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N}_2$ . Aus vorstehender Verb. mit Ammoniak, Sodalsg. oder Natronlauge. Hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl. Wird bei -18° nicht fest, Kp.<sub>15</sub> 46—47°. Explodiert bei ca. 112—115°, D.<sup>o</sup> 1,0864. Liefert mit W. bei 70—80° *Acetylcarbinol* u. mit Jod in Chlf. bei ca. 30° unsymm.

*Dijodaceton*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHJ}_2$ . Hellgelbes, stechend riechendes Öl, zwl. in W. Spaltet am Licht Jod ab und geht in *Methylglyoxal* über. — *Acetonazocyamid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ . Das K-Salz entsteht aus Diazoaceton und Cyankalium in konz. wss. Lsg. oder aus Acetylaceton diazoanhydrid mit Cyankalium bei Ggw. von Kali-



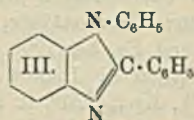
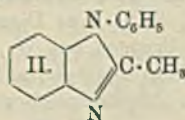
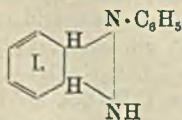
lauge. Hellgelbes, leicht zersetzliches Öl, l. in A., Ä. u. Sodalsg. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_6$ . Gelbes Krystallpulver, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. ca.  $210^\circ$  unter Zers. bei raschem Erhitzen, l. in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — *Diazoacetophenon* liefert beim Kochen mit W. *Benzoylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (Krystalle aus verd. A., F.  $73^\circ$ , wasserfrei  $86^\circ$ ; reduziert k. ammoniakal. Silberlsg.), mit einer Lsg. von Silberoxyd in Natriumthiosulfat bei  $50-60^\circ$  *Phenyllessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (farblose Blättchen aus W., F.  $77-78^\circ$ ), mit ammoniakal. Silberlsg. bei  $40-50^\circ$  *Phenyllessigsäureamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$  (F.  $156-157^\circ$ ), mit sd. Anilin *Phenyllessigsäureanilid* (Krystalle aus verd. A., F.  $116^\circ$ ). — *Diazoaceton* liefert mit ammoniakal. Silberlsg. *Propionamid* (F.  $78^\circ$ , Quecksilberverb. F.  $202^\circ$ ) und mit h. Anilin *Propionanilid* (F.  $105^\circ$ ). — *Acetessigester diazoanhydrid* (Kp.<sub>24</sub>  $102-104^\circ$ , Kp.<sub>11</sub>  $83-84^\circ$ , Kp.<sub>21</sub>  $100^\circ$ ) liefert mit sd. Anilin den *Äthylester des Isobernsteinsäuremonoanilids*, aus dem durch Verseifung mit Natronlauge *Isobernsteinsäuremonoanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , erhalten wurde. Blättchen aus W., F.  $166^\circ$  unter Zers. — Das *Diazoanhydrid des Acetylacetons* liefert mit Anilin bei  $100^\circ$  *Methylacetessiganilid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (Krystalle, F.  $138-139^\circ$ ). — Das *Diazoanhydrid des Benzoylacetons* liefert mit Anilin bei  $85-100^\circ$  nebeneinander folgende beiden Verb.:  *$\alpha$ -Benzoylpropionsäureanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Farblose Prismen aus A., F.  $137-138^\circ$ , swl. in W. und Ä., ll. in sd. A. —  *$\alpha$ -Acetylphenyllessigsäureanilid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Krystalle aus verd. A., F.  $97^\circ$ . Farblose Nadeln, wl. in W. u. Ä., ll. in k. A.

(Gemeinsam mit B. Krüche.) Die Diazohanhydride liefern beim Erhitzen mit Anilin oder anderen primären Basen und Essigsäure 1,2,3-Triazole. *1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  (II.). Aus Diazoacetessigesteranhydrid, Äthylamin und Eg. bei  $100^\circ$ . Farblose Prismen aus W., F.  $184^\circ$ , zll. in A., zwl. in k. W., swl. in Ä. Liefert beim Erhitzen *1-Äthyl-5-methyltriazol*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3$  (III.). Farblose Fl., Kp.<sub>74</sub>  $251^\circ$ , ll. in W. — *1-Äthyltriazol-5-carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (IV.). Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Farblose Nadeln aus W., F.  $173-182^\circ$  unter Zers. je nach der Art des Erhitzens, ll. in A., zll. in W. — *Äthyltriazol*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$  (V.). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen über den F. Farblose Fl., Kp.<sub>75</sub>  $238-239^\circ$ . — *1-Äthyltriazol-4,5-dicarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$  +

H<sub>2</sub>O (VI.). Aus 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Krystalle aus A. oder Ä., F. ca. 108–110° unter Zers., sl. in W., zll. in A., wl. in Bzl. — Ag Salz. Sternförmig gruppierte Nadelchen aus W. — 1,5-Dimethyltriazolcarbonsäure, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (VII.). Aus Diazoacetessigesteranhydrid mit Methylamin und Eg. Farblose Blättchen aus W., F. ca. 203° unter Zers., zll. in W. u. A., swl. in Ä. — Liefert beim Erhitzen 1,5-Dimethyltriazol, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (VIII.). Farblose Fl., Kp<sub>751</sub> 255°, F. ca. —4°, ll. in W. — Jodmethylat Farblose Nadeln. — Goldsalz, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>AuCl<sub>4</sub>. Gelbe Nadeln aus W., F. 149–150°. — 1-Methyltriazol-5-carbonsäure, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (IX.). Aus 1,5-Dimethyltriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Farblose Täfelchen aus Ä., zers. sich bei 188°, ll. in W. u. A., wl. in Ä. — 1-Methyltriazol, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (X). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen über den F., Kp<sub>752</sub> 228°, F. 15–16°, ll. in W. und A. — 1-Benzyl-5-methyltriazolcarbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (analog XI.). Aus Diazoacetessigsäureanhydrid mit Benzylamin u. Eg. Krystalle aus A., F. 79–80°, sl. in Ä., zwl. in A., l. in konz. Salzsäure; wird durch W. gefällt. — 1-Benzyl-5-methyltriazolcarbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (XI.). Aus dem Ester durch Verseifung. Farblose Blätter mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O aus W. F., wasserfrei, 168–169° unter Zers., ll. in A. u. konz. Salzsäure. Wird durch W. gefällt, wl. in Ä. — 1-Benzyl-5-methyltriazol, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (XII.). Aus voriger Verb. durch Erhitzen. Farblose Nadeln aus W., F. 84°, Kp<sub>750</sub> 325–330° unter geringer Zers. — 1-Benzyltriazol-5-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (XIII.). Aus 1-Benzyl-5-methyltriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Weiße Nadeln aus 50%ig. A., F. 196–197° unter Zers. bei raschem Erhitzen, wl. in h. W., zll. in A. — 1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (analog XIV.). Aus Diazoacetessigesteranhydrid mit Anilin u. Eg. Krystalle aus A., F. 60–61°. — 1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>O (XIV.). Aus dem Ester durch Verseifung. Krystalle mit ½ Mol. W. aus W., F. 148°. — 4-Acetyl-5-methyltriazol, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub> (XV.). Aus dem Diazoanhydrid des Acetylacetons mit konz. Ammoniak. Spitze Nadeln aus W., F. 172°, zll. in A., Ä. u. W., sl. in Sodalsg. Bildet ein Ag-Salz. Dies bestätigt die schon bekannte Tatsache, daß der Eintritt von Acyl- oder Estergruppe in Triazol- und Pyrazolringe dem Imidwasserstoffatom sauren Charakter verleiht. (LIEBIGS Ann. 394. 23–59. 14/11. [17/8.] 1912. Jena. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Ludwig Wolff, Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin. Im Anschluß an die im vorhergehenden Referat erwähnten Verss. mit Cyankalium hat Vf. das Anilin in den Kreis der Unters. gezogen. Anilin wirkt auf Diazoketone und auf Diazobenzolimid nach analogen empirischen Gleichungen ein, doch stehen die Reaktionsprodd. in keiner Beziehung zueinander. Während aus Diazoketonen infolge molekularer Umlagerung Säureanilide entstehen (s. voriges Referat), bildet sich aus Diazobenzolimid und Anilin eine einsäurige, sekundärtertiäre Base, die vorläufig als *Dibenzamil* bezeichnet wird. Vf. nimmt für diese Verb. vorläufig die Konstitution I. als die wahrscheinlichste an. Vermutlich lagert sich das Diazobenzolimid in erster Phase an eine Doppelbindung des Anilins an.



*Dibenzamil*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> (I.?). Aus Diazobenzolimid und Anilin bei 150°. Farblose Nadeln aus A. oder Bzl., F. 151°. Färbt sich am Licht gelb, zll. in Ä. und Bzl. Unter teilweiser Zers. destillierbar. — C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Gelbe Prismen

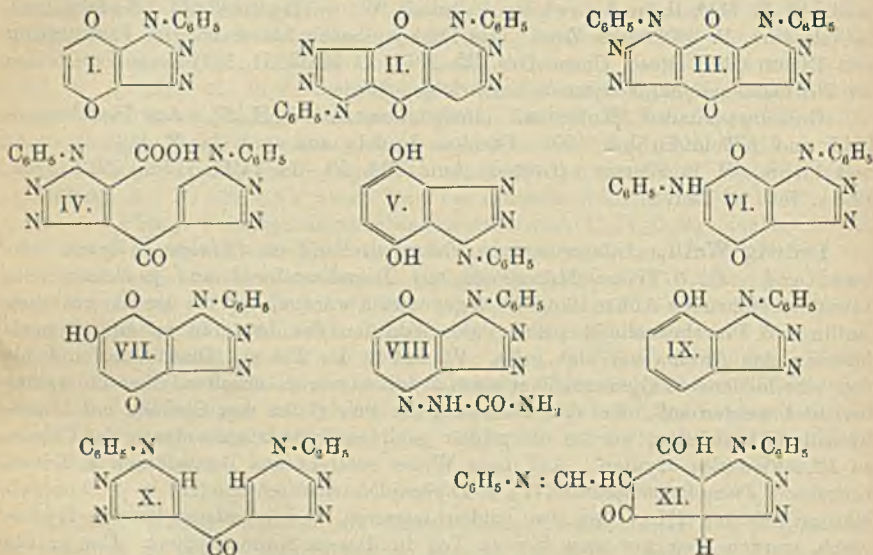
aus Salzsäure, F. 148° unter Zers. Scheidet beim Kochen mit W. Gold ab. — *Harnstoffderivat*,  $C_{19}H_{17}ON_3$ . Aus Dibenzamil u. Phenylisocyanat. Glasglänzende Prismen aus Bzl. + Lg., F. 127—128°, wl. in Ä. Wird schon von k. A. wieder in Dibenzamil u. Phenylurethan gespalten. *Acetylverb.* Wurde nicht rein erhalten. Dickes Öl. Liefert beim Kochen mit A. Dibenzamil und Essigester. Geht beim Erhitzen in *Acet-o-aminodiphenylamin*,  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , über. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 121°, ll. in h. A., zwl. in Ä., wl. in W. Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder mit k. Salzsäure *μ-Methylphenylbenzimidazol*,  $C_{14}H_{13}N_2$  (II). Farblose Prismen aus Lg., F. 72—73°, ll. in den meisten Lösungsmitteln außer W. —  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$ . Dicke Prismen aus Salzsäure, ll. in W. u. A. Mit Benzoylchlorid liefert Dibenzamil neben Benzanilid *Benzoyl-o-aminodiphenylamin*,  $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Weiße Nadeln aus A., F. 136°, ll. in Chlf. u. h. A., zwl. in Ä., unl. in Salzsäure. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure *Diphenylbenzimidazol*,  $C_{19}H_{14}N_2$  (III). Nadeln aus verd. A., F. 111°, ll. in A., zwl. in Ä., wl. in W. — Hydrochlorid. Nadeln, zwl. in Salzsäure, F. 260° unter Zers. Das Diphenylbenzimidazol ist von BIEHRINGER und BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1970; C. 1902. II. 111) irrümlicherweise als *Benzoyl-o-aminodiphenylamin* beschrieben worden.

(Gemeinsam mit F. Kolasius.) *Methylidibenzamil*,  $C_{13}H_{14}N_2$ . Aus Diazobenzolimid und p-Toluidin bei 150°. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 116°, ll. in A. und in SS., wl. in Wasser. (LIEBIGS Ann. 394. 59—68. 14/11. [17/8.] 1912. Jena. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ludwig Wolff, *Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone*. (Erste Abhandlung.) *1,2,3-Triazolabkömmlinge aus Diazobenzolimid und p-Benzochinon*. In der vorstehenden Abhandlung ist angenommen worden, daß bei der Rk. zwischen Anilin und Diazobenzolimid primär eine Addition des letzteren an eine Doppelbindung des Anilins vor sich gehe. Vf. hat in der Tat aus Diazobenzolimid mit den verschiedensten Olefinabkömmlingen Additionsverb. erhalten, über die später berichtet werden soll. Bei den *Chinonen*, die sich gleich den Olefinen mit Diazobenzolimid verbinden, werden die primär gebildeten Hydrotriazole durch das Chinon zu *1,2,3-Triazolen* oxydiert. Auf diese Weise entsteht aus Benzochinon u. Diazobenzolimid *Phenylazimidochinon* (I), *α-Diphenylbisazimidochinon* (II) u. *β-Diphenylbisazimidochinon* (III). Die den beiden letzteren Verb. entsprechenden Hydroverb. werden aber nur zum kleinen Teil in diesem Sinne oxydiert. Der größte Teil gibt unter Abspaltung von Stickstoff eine *gelbe Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_4$ , deren Konstitution bisher nicht einwandfrei bestimmt werden konnte. — *Phenylazimidochinon* (I.) läßt sich durch Oxydation in Phenyltriazolcarbonsäure überführen und zeigt im übrigen durchaus das Verhalten der Chinone. Das Monosemicarbazon geht beim Kochen mit Natronlauge in Phenylazimidophenol über, d. h. es wird ein Sauerstoffatom des Chinons gegen 2 Atome Wasserstoff ausgetauscht. Diese früher schon bei anderen Chinonen beobachtete Rk. verläuft zunächst unter B. der betreffenden Hydrazone, die dann 2 Atome Stickstoff abspalten (vgl. die folgende Abhandlung). Das farblose *α-Diphenylbisazimidochinon* (II.) wird durch Natronlauge quantitativ in 2 Mol. 1-Phenyltriazol-4-carbonsäure gespalten. Die Aufspaltung erfolgt also an den *α-Kohlenstoffatomen* der Triazolauge. Das gelbe *β-Diphenylbisazimidochinon* (III.) wird dagegen durch Natronlauge nur an einem *α-Kohlenstoffatom* aufgespalten und liefert die Ketosäure IV.

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von G. K. Grau.) *Chinon* liefert mit Diazobenzolimid in Bzl. bei 60—65° nebeneinander *Phenylazimidochinon* (I. in h. Bzl. und in h. Aceton), *β-Diphenylbisazimidochinon* (unl. in h. Bzl., l. in h. Aceton), die *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_4$  (unl. in h. Aceton, l. in viel h. Bzl.) u. *α-Diphenyl-*

bisazimidochinon (unl. in Bzl. u. Aceton). — *1-Phenylazimidochinon*,  $C_{12}H_7O_2N_3$  (I.). Goldgelbe Blättchen aus Aceton. Sintert über  $174^\circ$ , F.  $180-184^\circ$  unter Zers., je nach dem Erhitzen, unl. in Wasser, wl. in Alkohol. — *Phenylazimidohydrochinon*,  $C_{12}H_9O_2N_3 + H_2O$  (V.). Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und verd. Essigsäure. Farblose Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W., F.  $203^\circ$  unter Zers., wl. in A., zll. in A. Phenylazimidochinon liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit *1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonensäure*,  $C_{10}H_7O_4N_3 + H_2O$ . Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W., F.  $148^\circ$  unter Zers. — *Anilidophenylazimidochinon*,  $C_{18}H_{12}O_2N_4$  (VI.). Aus Phenylazimidochinon in A. u. Anilin. Rotbraune Nadeln aus Chlf. + A., F.  $235^\circ$  unter Zers., wl. in A., zll. in Chlf. Liefert ein violettes Na-Salz. — *Phenylazimidooxychinon*,  $C_{12}H_7O_3N_3 + H_2O$  (VII.). Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Natronlauge. Gelbe Nadelchen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W. + HCl. Beginnt wasserfrei bei  $140^\circ$  zu sintern, F.  $165-168^\circ$  unter Zers., zll. in A. u. Ä., l. in ca. 100 Th. sd. W. Rot l. in w. Natronlauge. Bei Zusatz von A. tritt grüne Fluorescenz auf.



— *Semicarbazone des Phenylazimidochinons*,  $C_{13}H_{10}O_2N_6$  (VIII.). Hellbraune Nadelchen aus Methylalkohol oder Eg., F.  $247-248^\circ$  unter Zers., swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gibt ein wl. rotes Na-Salz. Liefert beim Kochen mit Natronlauge *Phenylazimidophenol*,  $C_{12}H_9ON_3$  (IX.). Fast farblose Nadeln aus verd. A., F.  $234^\circ$ , l. in Natronlauge und h. A. Unverändert l. in konz. Salzsäure. —  *$\alpha$ -Diphenylbisazimidochinon*,  $C_{18}H_{10}O_2N_6$  (II.). Farblose Täfelchen aus Benzoesäureester, Blättchen aus Anilin. Bräunt sich bei  $320^\circ$ . Bei ca.  $340^\circ$  Zers., swl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Verpufft beim Erhitzen. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge glatt *1-Phenyltriazol-4-carbonsäure*,  $C_9H_7O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  aus W., F. wasserfrei  $151^\circ$  unter Zers. —  *$\beta$ -Diphenylbisazimidochinon*,  $C_{18}H_{10}O_2N_6$  (III.). Eigelbe Nadeln aus Aceton + Bzl., F.  $280$  bis  $285^\circ$  unter Zers. je nach dem Erhitzen. Verpufft beim Erhitzen. Nur in h. Aceton ll. Gibt mit Anilin eine unbeständige, blauschwarze Doppelverb. — *Mono-semicarbazone*,  $C_{10}H_{13}O_2N_6 + H_2O$ . Gelbe Nadeln aus Chlf. und Eg., F.  $265^\circ$  unter Zers. Rotbraun l. in Natronlauge. —  *$\alpha$ -Carbonsäure des Diphenyltriazolketons*,  $C_{13}H_{12}O_3N_6$  (IV.). Aus  $\beta$ -Diphenylbisazimidochinon beim Erhitzen mit Natronlauge.



Farblose Nadeln aus A. Sintert über 200°, F. gegen 230°, unl. in W. u. Ä. Die Alkalisalze sind gallertig und wl. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 1-Phenyltriazol-4,5-dicarbonssäure. — *Semicarbazon der Diphenylditriazolketoncarbonssäure*,  $C_{19}H_{15}O_3N_9$ . Weiße Nadeln aus Eg. Sintert über 190°, F. 234°, swl. in allen Lösungsmitteln. — *Oxim der Diphenylditriazolketoncarbonssäure*,  $C_{18}H_{13}O_3N_7$ . Farblose Nadeln aus verd. A. mit 1 Mol.  $C_2H_5OH$ , die im Vakuum nur  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2H_5OH$  verlieren und sich bei 105° zers., F. ca. 175° unter  $CO_2$ -Entw. Die Schmelze erstarrt dann wieder und schmilzt bei 245° wiederum. — *Diphenylditriazolketon*,  $C_{17}H_{13}ON_6$  (X). Aus Diphenylditriazolketoncarbonssäure beim Erhitzen auf 200 bis 230°. Farblose Nadeln aus Chlf. + A., F. 231°. — *Oxim*,  $C_{17}H_{13}ON_7$ . Aus dem Oxim der Diphenylditriazolketoncarbonssäure beim Erhitzen auf 170—180°. Nadelchen aus verd. A., F. 247° unter Zers., swl. in Ä., W. und Natronlauge, wl. in A., zll. in konz. Salzsäure. — *Verb.*  $C_{18}H_{14}O_2N_4$  (XI.?). (Gemeinsam mit M. Körbs.) Gelbe Blättchen aus Bzl., F., je nach dem Erhitzen, 157—160° unter Stickstoffentw. und B. einer farblosen Verbindung vom F. 185°, l. in Natronlauge und Ammoniak. Überschüssige Natronlauge spaltet Anilin ab. Liefert bei der Oxydation 1-Phenyl-1,2,3-triazol-*c*- u. -*β*-carbonssäure. (LIEBIGS Ann. 394. 68—85. 14/11. [17/8.] 1912. Jena. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ludwig Wolff, *Methode zum Ersatz des Sauerstoffatoms der Ketone und Aldehyde durch Wasserstoff.* (I. Abhandlung.) Die im vorst. Ref. erwähnte Umwandlung eines Chinonmonosemicarbazon in das betreffende Phenol mittels Natronlauge hat Vf. zu der Unters. veranlaßt, ob diese für Chinonsemicarbazone anscheinend allgemein gültige Rk. sich auch auf die Semicarbazone von Ketonen u. Aldehyden ausdehnen läßt. In der Tat wurde aus Benzophenonsemicarbazone mit Natronlauge bei 150° Diphenylmethan erhalten, wobei als Zwischenprod. Benzophenonhydrazon auftrat, aber in den übrigen Fällen versagte die Rk. meist. Dagegen erwies sich die analog verlaufende Spaltung mit absolut alkoholischem Natriumäthylat als allgemein verwendbar bei aliphatischen und aromatischen, überhaupt cyclischen Ketonen und Aldehyden, sowie bei Ketonensäuren. Auch ungesättigte Aldehyde und Ketone konnten unter Erhaltung der Doppelbindung nach dieser Methode reduziert werden. In allen Fällen kann man entweder die Hydrazone oder die Semicarbazone verwenden. Bei den Phenylhydrazonen wurde eine analoge Spaltung nicht beobachtet. Die Phenylhydrazone der Aldehyde zerfallen in die betr. S., Anilin und  $NH_3$ , primär wahrscheinlich in das Nitril und Anilin. Bei den Ketonphenylhydrazonen verläuft die Rk. sehr kompliziert.

Experimenteller Teil (mitbearbeitet von Gerhard Weiland). *Diphenylmethan*,  $C_{13}H_{12}$ , aus dem Semicarbazon oder Hydrazon des Benzophenons mit Natronlauge bei 150°. Bei den im folgenden angeführten Verbb. wurde, wenn nichts anderes angegeben ist, stets das Hydrazon des betr. Ketons oder Aldehyds einige Stunden mit Natriumäthylat auf ca. 160—180° erhitzt. Es wurden so erhalten: *Athylbenzol*,  $C_8H_{10}$ , aus Acetophenon, *p*-Aminoäthylbenzol,  $C_8H_{11}N$ , aus *p*-Aminoacetophenon, *Dibenzylmethan*,  $C_{16}H_{16}$ , aus Dibenzylketon, *p*-Dimethylaminodiphenylmethan,  $C_{17}H_{22}N_2$ , aus MICHLERS Keton (Hydrazon des letzteren  $C_{17}H_{22}N_4$ ). Gelbe Nadeln aus A., F. 150°, *n*-Hexan,  $C_6H_{14}$ , aus Methyl-*n*-butylketon (von G. Thielepape), *Hexahydrocymol*,  $C_{10}H_{20}$ , aus Menthon, *Camphan*,  $C_{10}H_{18}$ , aus Campher. F. 156—157°, Kp.<sub>757</sub> 161°. Sechsseitige Täfelchen aus mit A. Optisch inaktiv. (*Campherhydrazon*,  $C_{10}H_{18}N_2$ , F. 55°, Kp.<sub>13</sub> 119—120°. Lange Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$ . F. 44°, ll. in A. und Ä. *Acetylcampherhydrazon*,  $C_{15}H_{20}ON_2$ . Nadeln aus verd. A., F. 206°. — *Campherazin*,  $C_{20}H_{32}N_2$ . Prismen aus verd. A., F. 182°. Unverändert l. in starken SS.)

(Mitbearbeitet von E. Nolte.) *Fenchonhydrazon*,  $C_{10}H_{18}N_2$ . Aus rechtsdrehen-

dem Fenchon und Hydrazinhydrat bei 210°. Große Tafeln. F. 56—57°, Kp. 230 bis 231° unter geringer Zers., ll. in A. und Ä.  $[\alpha]_D = +46,4^\circ$  (11% ig. Lsg. in A.) Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180° linksdrehendes Fenchon,  $C_{10}H_{18}$ . Kp.<sub>760</sub> 149°. Erstarrt bei -15° noch nicht. D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8316.  $n_D^{20} = 1,4462$ .  $[\alpha]_D = -18,11^\circ$ . (1,058 g in 20 ccm A.) Fenchonazin,  $C_{20}H_{32}N_2$ , aus dem Hydrazon durch Erhitzen mit Kupfercyanamid. Nadeln aus A. F. 106—107°, ll. in Ä. und Bzl.

(Bearbeitet von Hans Mayen.) Methylpyridazinon (Anhydrid des Lävulinsäurehydrazons),  $C_5H_8ON_2$ . F. (wasserfrei) 104—105°, Kp. 267°. Nimmt beim Liegen an der Luft 1 Mol.  $H_2O$  auf. Krystalle mit 1 Mol.  $H_2O$  aus W. F. 82—83°. Das von CURTIUS (Journ. f. prakt. Ch. 51. 508) als Lävulinsäurehydrazid angesprochene Prod. war Methylpyridazinon mit Krystallwasser. Wasserfreies Methylpyridazinon liefert mit Natriumäthylat bei 170—180° Valeriansäure,  $C_8H_{10}O_2$ .

p-Kresolmethyläther,  $C_8H_{10}O$ , aus Anisaldehyd. Kp.<sub>760</sub> 175,5°. Kresol,  $C_8H_{10}O_2$ , aus Vanillin. Kp. 221°.  $\alpha$ -Methylfuran (Sylvan),  $C_5H_8O$ , aus Furfurol. Farblose, angenehme riechende Fl. Kp.<sub>748</sub> 62,5—63°. D.<sup>21</sup> 0,912. (Semicarbazon des Furfurols,  $C_8H_7O_2N_3$ . Körnige Krystalle aus W., F. 190°. Hydrazon des Furfurols,  $C_8H_8ON_2$ . Farbloses Öl. Kp.<sub>12</sub> 105—110°)

(Bearbeitet von E. Thielepape.) Hydrazon des d-Citronellals. Öl. Kp.<sub>15</sub> 125 bis 140°. Geht bei der Destillation teilweise über in das d-Citronellalazin,  $C_{20}H_{36}N_2$ . Kp. 209—213°. Das Hydrazon liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170° 2,6-Dimethylokten,  $C_{16}H_{30} = CH_2 : C(CH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Leicht bewegliche Fl. Kp.<sub>148</sub> 162°. D.<sup>20</sup> 0,7558.  $n_D^{20} = 1,4303$ .  $[\alpha]_D^{20} = +9,06^\circ$  (3,587 g in A. zu 100 ccm).

(Bearbeitet von Hans Mayen.) Benzolphenylhydrazon liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat Benzoesäure, Anilin und Ammoniak, beim Erhitzen für sich Stilben, Anilin, Benzaldehyd, Benzonitril und Ammoniak. Furfurolphenylhydrazon liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat Brenzschleimsäure. Benzophenonphenylhydrazon liefert hierbei Diphenylcarbinol und Tetraphenyläthan. Acetophenonphenylhydrazon liefert Methylphenylcarbinol und  $\alpha$ -Phenylindol sowohl beim Erhitzen für sich als auch mit Natriumäthylat. (LIEBIGS Ann. 394. 86—108. 14/11. [17./S.] 1912. Jena, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

George Marshall Norman, Einige neue Diazoamino- und o-Aminoazoverbindungen. 4,4'-Dibrom-2-aminoazobenzol,  $C_{12}H_9N_3Br_2 = C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$ , aus 30 g 4,4'-Dibromdiazoaminobenzol bei 12-stdg. Erwärmen mit 120 g p-Bromanilin und 18 g p-Bromanilinhydrochlorid auf 65° in sehr geringer Ausbeute, rote Nadeln aus Bzl., F. 146—147°, ll. in organischen Fl.; Acetylderivat,  $C_{14}H_{11}ON_3Br_2$ , durch Erwärmen der Azoverb. mit Acetanhydrid und Eg. dargestellt, gelbliche Nadeln aus Essigester, F. 205°. — 4,4'-Dichlor-2-aminoazobenzol,  $C_{12}H_9N_3Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ , rote Tafeln mit grünem Glanz aus Bzl., F. 140°, ll. in A., Bzl., PAe.; die orangefarbene Lsg. in  $H_2SO_4$  wird beim Verd. grün; Acetylderivat,  $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$ , gelbe Nadeln aus Essigester, F. 186°. — 3,3'-Dibromdiazoamino-p-toluol,  $C_{14}H_{13}N_3Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ , aus 9,5 g Brom-p-toluidin (aus Acet-p-toluidin und Br in Eg.) in 150 ccm W. und 8,5 ccm konz. HCl, 1,8 g  $NaNO_2$  und überschüssigem Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 111°; die Aminoazoverb. konnte nicht erhalten werden. —  $\beta$ -Naphthalindiazoamino-p-chlorbenzol,  $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$ , aus diazotiertem  $\beta$ -Naphthylamin und p-Chloranilinhydrochlorid in W. bei Zusatz von Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 156°; beim Erhitzen mit p-Chloranilin und seinem Hydrochlorid konnte kein krystallisiertes Prod. erhalten werden; beim Erhitzen mit  $\beta$ -Naphthol auf 110° entsteht p-Chloranilin u.  $\beta$ -Naphthalinazo- $\beta$ -naphthol. — p-Chlorbenzoloazo- $\beta$ -naphthylamin,  $C_8H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , liefert in Eg. mit 1 Mol.  $NaNO_2$  bei 65° ein harziges Prod., das bei

$\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit alkoh. KOH *p*-Chlorbenzolazo- $\beta$ -naphthol, Krystalle aus Eg., F. 158°, liefert. — *Acetyl*derivat,  $C_{18}H_{14}ON_3Cl$ , aus *p*-Chlorbenzolazo- $\beta$ -naphthylamin beim Erhitzen mit Acetanhydrid, rote Krystalle aus Essigester, F. 174°. — *Benzoyl*derivat,  $C_{23}H_{16}ON_3Cl$ , aus demselben Amin nach SCHOTTEN-BAUMANN, rote Nadeln aus Eg., F. 161°. — *p*-Brombenzolazo- $\beta$ -naphthylamin,  $C_8H_4Br \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , liefert in w. Eg. mit  $NaNO_2$  *p*-Brombenzolazo- $\beta$ -naphthylacetat, Krystalle aus Eg., F. 135°, woraus beim Kochen mit alkoh. KOH *p*-Brombenzolazo- $\beta$ -naphthol, rote Nadeln aus Bzl., F. 172°, entsteht. — *Acetyl*derivat,  $C_{18}H_{14}ON_3Br$  des *p*-Brombenzolazo- $\beta$ -naphthylamins, rote Nadeln aus Essigester, F. 176°; *Benzoyl*derivat,  $C_{23}H_{16}ON_3Br$ , orange Nadeln aus Eg., F. 173°. — *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphthylamin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , orangefarbene Nadeln aus A., F. 112°, *Acetyl*derivat  $C_{16}H_{17}ON_3$ , orange Nadeln aus A., F. 142°, *Benzoyl*derivat  $C_{24}H_{19}ON_3$ , orange Krystalle aus Eg., F. 163°, liefert bei Einw. von w. Eg. und  $NaNO_2$ , u. Kochen des Prod. mit alkoh. KOH *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol, F. 135°.

*o*-Toluolazo- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , aus *o*-Toluoldiazoniumchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin oder aus  $\beta$ -Naphthalindiazoniumchlorid und *o*-Toluidin in Ggw. von Natriumacetat, dunkelrote Nadeln aus A., F. 122°, ll. in Bzl., Eg., liefert bei der Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. *o*-Toluidin u. 1,2-Naphthylendiamin. — *Acetyl*derivat,  $C_{16}H_{17}ON_3$ , rote Nadeln aus Essigester, F. 150°. — *Benzoyl*derivat,  $C_{24}H_{19}ON_3$ , orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 124°. — Der Azokörper liefert in w. Eg. mit  $NaNO_2$  ein amorphes Prod., das beim Kochen mit alkoh. KOH *o*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol, rote Nadeln aus Bzl., F. 130°, liefert. — *m*-Toluolazo- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ , aus *m*-Toluoldiazoniumchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin, orangefarbene Nadeln aus A., F. 102°, *Acetyl*derivat,  $C_{16}H_{17}ON_3$ , rote Nadeln aus Essigester, F. 126° (bei schnellem Erhitzen), erstarrt wieder und schm. bei 146°, oder rote Nadeln aus A., F. 140° bei schnellem, F. 146° bei langsamem Erhitzen, *Benzoyl*derivat  $C_{24}H_{19}ON_3$ , orange Nadeln aus Eg., F. 157°, liefert bei Einw. von w. Eg. und  $NaNO_2$  ein amorphes Prod., das beim Kochen mit alkoh. KOH *m*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol,  $C_{17}H_{15}ON_3$ , Krystalle aus Bzl., F. 137° bildet. — Zum Unterschied von der *o*-Verb. erhält man bei Einw. von  $\beta$ -Naphthalindiazoniumchlorid auf *m*-Toluidin in geringer Ausbeute  $\beta$ -Naphthalindiazoamino-*m*-toluol,  $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6$ , gelbe Tafeln aus PAe., F. 183° (Zers.), wl. in A.

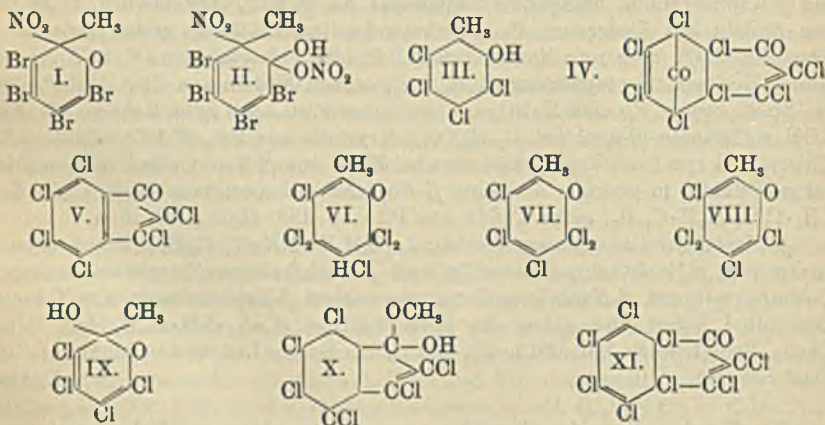
$\beta$ -Naphthalindiazoamino-*p*-brombenzol,  $C_8H_4Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$ , liefert beim Erhitzen mit  $\beta$ -Naphthol *p*-Bromanilin und  $\beta$ -Naphthalinazo- $\beta$ -naphthol analog der Cl-Verb., während  $\beta$ -Naphthalindiazoamino-*p*-toluol  $\beta$ -Naphthylamin u. *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphthol liefert und daher die Formel  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  hat. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1913—23. Okt. 1912. Bury, Lancashire. Municipal Technical School.)

FRANZ.

Th. Zincke, Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von *o*-Alkylphenolen. Wie Vf. früher gezeigt hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 679; C. 1907. I. 883) liefert Tetrabrom-*o*-kresol mit Salpetersäure ein Chinitrol (I.) und ein Salpetersäurechinitrol (II.). Letzteres ergibt mit Soda ein Spaltungsprod. für das Vf. vorläufig die Formel  $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CBr : CBr : CBr : CO \cdot ONO_2$  annimmt. Aus diesem Spaltungsprod. entsteht beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Verb.  $C_{10}Br_8O_2$  (nicht wie früher angenommen wurde  $C_8Br_8HO$ ), die sich anscheinend in *Perbromindon*,  $C_9Br_8O$ , überführen läßt. Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, hat Vf. die Verss. jetzt auf das *Tetrachlor-*o*-kresol* übertragen u. hat aus diesem mit Hilfe analoger Zwischenprodd. in der Tat *Perchlorindon* erhalten. Für die Bromreihe sind noch weitere Verss. nötig.

I. Über *Tetrachlor-*o*-kresol* und seine Umwandlung in *Perchlorindon*. (Mitbearbeitet von W. Pfaffendorf.) Das noch nicht bekannte *Tetrachlor-*o*-kresol* (III.)

ließ sich aus 6-Chlor-o-toluidin darstellen. In seinem Verhalten gegen Salpetersäure stimmt das Tetrachlor-o-kresol mit der entsprechenden Bromverb. nicht ganz überein, indem es immer nur das *Salpetersäurechinitrol* (analog II.), nicht aber das Chinitrol (analog I.) lieferte. Das Salpetersäurechinitrol gibt die gleichen Umwandlungen wie in der Bromreihe, die wie dort auch hier für das Vorliegen einer parachinoiden Verb. sprechen. Trotzdem muß aber auch hier aus dem Gesamtverhalten geschlossen werden, daß es eine orthochinoide Konstitution besitzt. Mit Soda liefert das Salpetersäurechinitrol ein isomeres Spaltungsprod., für das die Vf. wie in der Bromreihe vorläufig die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CCl} : \text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{ONO}_2$  annehmen. Es gleicht der entsprechenden Bromverbindung, reagiert aber weniger energisch mit Alkali und mit Anilin. Es läßt sich nicht wie die Bromverb. direkt aus dem Tetrachlor-o-kresol darstellen und läßt sich nicht in das Chinitrol zurückverwandeln oder in das Chinol überführen, liefert aber mit Essigsäureanhydrid Trichlortoluchinon. Mit konz. Schwefelsäure liefert das Spaltungsprod. wie in der Bromreihe eine Verb.  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{O}_2$ , welche identisch ist mit einer aus Pentachlorketopenten erhaltenen Verb., der ZINCKE u. MEYER (LEBIGS Ann. 367. 1; C. 1909. II. 533) die Formel IV. zuerteilen, und die leicht in *Perchlorindon* (V.) übergeht. Dieser Übergang erfolgt aber nicht, wie früher angenommen wurde, als Abspaltung von  $\text{COCl}_2$ , sondern in zwei oder drei Phasen. Zuerst wird Kohlenoxyd abgespalten, indem eine Verb.  $\text{C}_9\text{Cl}_8\text{O}$  entsteht, die sich darauf in das isomere *Perchlorketohydrinden* umlagert, aus welchem das Perchlorindon durch Reduktion erhalten werden kann. Der Übergang des offenen Spaltungsprod.  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_4$  in die ringförmige Verb.  $\text{C}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_8$  (IV.) läßt sich noch nicht sicher deuten.



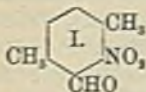
Experimenteller Teil. *1-Methyl-2-ketohexachlortetrahydrobenzol*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_6$  (VI.). Aus 6-Chlor-o-toluidin mit Chlor. Farblose Prismen von monoklinem Habitus aus Bzn., F. 107°, ll. in Ä. zll. in A. Riecht campherartig. Gelb l. in wss., rot in alkoh. Kali und in Anilin. Liefert bei der Reduktion ein Gemisch von Tri- und Tetrachlor-o-kresol, beim Kochen mit A. und Natriumacetat *1-Methyl-2-ketopentachlordihydrobenzol*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_5$  (VII. oder VIII.). Schwachgelbe, campherartig riechende Nadeln aus Methylalkohol oder Ameisensäure, F. 64°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, Kp.<sub>15</sub> 165°. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür *Tetrachlor-o-kresol*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{OCl}_4$  (III.). Weiße Nadeln aus Bzn., F. 190°, ll. in A. u. Ä. Langsam l. in Sodalg. — *Acetylverb.*  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Weiße Nadeln aus Eg., F. 136°. — *Methyläther*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{OCl}_4$ . Nadeln aus Methylalkohol, F. 114°. — *Salpetersäuretetra-chlor-o-methylchinitrol*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_4$  (analog II.). Aus Tetrachlor-o-kresol mit Sal-

petersäure (D. 1,48). Dicke, farblose Nadeln. Prismen oder Tafeln aus Bzl. und Bzn. Monokline Prismen aus Ä. + Eg., F. 93—94° unter Zers. Ziemlich beständig. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit  $H_2SO_4$  Trichlortoluchinon. — *Tetrachlor-o-methylchinol*,  $C_7H_4O_2Cl_4$  (IX.). Aus vorstehendem Salpetersäurechinol beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Bzn. Schwach gelbe Prismen aus Benzin, F. 114—115° ohne Zers., ll. in Ä. und Bzl., zwl. in A. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür Tetrachlor-o-kresol, beim Erhitzen mit Eg. +  $H_2SO_4$  Trichlorp-toluchinon. — *Acetylverb.*  $C_9H_6O_3Cl_4$ . Gelbliche Tafeln aus Bzn., F. 86°. — *Anilid*,  $C_{13}H_{10}O_2NCl_3 = C_7H_4Cl_3(NHC_6H_5)O_2$ . Gelbe Blättchen aus Bzl., F. 172°. — *Verb. C*,  $C_7H_4O_6N_2Cl_4 = CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CCl : CCl : CCl : COONO_2(?)$ . Aus Salpetersäuretetrachlor-o-methylchinol mit Sodalsg. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 142° unter Zers., ll. in A. + Ä. Ziemlich beständig. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Trichlortoluchinon. — *Verbindung*  $C_{10}O_2Cl_6$  (IV.). Aus der Verb.  $C_7H_4O_6N_2Cl_4$  beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 105°. Farblose Nadeln aus Bzl. und Bzn. oder aus Bzn., F. 164—170°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Liefert beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol folgende beide Additionsprodd.: *Methyläther*,  $C_{10}H_4O_2Cl_6$  (X.?) (Dioxyperchlorindenmonomethyläther?). Gelbstichige, rhombische Täfelchen aus Methylalkohol oder Eg., F. 138°, ll. in h. Methylalkohol. Liefert ein orangerotes Anilid vom F. 145°. — *Äthyläther* (analog X.?). Fast weiße, schiefwinklige Täfelchen, F. 99°, ll. in A. und Eg. Die Verbindung  $C_{10}O_2Cl_6$  liefert beim vorsichtigen Erhitzen bis über den F. eine *Verb. C*,  $OCl_6$  (XI.). Dicke, weiße Nadeln aus Eg. oder Bzn., F. 123—124°, ll. in Bzl. Zers. sich beim Kochen mit A. Liefert beim Erhitzen für sich Perchlorhydrindon, beim Erhitzen mit Eg. und Natriumacetat Perchlorindon. (LIEBIGS Ann. 394. 1—22. 14/11. [1/8.] 1912. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Oskar Baudisch, *Über eine neue Synthese von o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin*. Das von HELLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 168; C. 1908. I. 1268) u. von BAMBERGER u. LUBLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1689; C. 1909. II. 206) beschriebene *o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin*,  $C_6H_4(CHO) \cdot N(OH) \cdot NO$ , wird erhalten, wenn man *o*-Nitrobenzaldehyd in verd. A. in Ggw. von Amylnitrit u.  $NH_3$  mittels Zinkstaub reduziert und das Nitrosohydroxylamin in das hellgraue, innere komplexe Cu-Salz überführt. Dieses setzt sich mit alkoh. KOH zu dem K-Salz,  $C_6H_4(CHO) \cdot N(NO)OK$ , um; schwach gelb gefärbte Krystalle. Aus der wss. Lsg. des K-Salzes wird durch Metaphosphorsäure die freie S. in Nadeln vom F. 52,5° gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3429—30. 7/12. [15/11.] 1912. Zürich. Techn. Hochschule; analyt.-chem. Lab.) SCHMIDT.

Ludwig Gattermann, *Synthesen aromatischer Aldehyde*. (Dritte Abhandlung.) Die hier beschriebenen *Aldehydsynthesen* unterscheiden sich von den in den ersten Abhandlungen (LIEBIGS Ann. 347. 347 und 357. 313; C. 1906. II. 602; 1908. I. 353) beschriebenen dadurch, daß nicht ein Wasserstoff-, sondern ein Halogenatom über die Magnesiumverb. durch die Aldehydgruppe ersetzt wird. Sie ergänzen die Kohlenoxyd- und Blausäuremethoden in verschiedenen Richtungen. So gelingt es, z. B. aus Monobrom-p-xylol, sowie aus den beiden isomeren Monobromnaphthalinen den p-Xylaldehyd, sowie die beiden Naphthaldehyde zu gewinnen, was nach der Kohlenoxydmethode nicht möglich ist. Das gleiche gilt vom Aldehyd des Thiophens. Man kann fernerhin über die Organomagnesiumverb. isomere Aldehyde gewinnen, welche nach den beiden ersten Methoden nicht erhältlich sind. Während z. B. nach der Kohlenoxydmethode aus Toluol nur p-Tolylaldehyd entsteht, kann man aus *o*- und *m*-Bromtoluol die entsprechenden isomeren Aldehyde erhalten. Aus Phenetol und Blausäure wird nur p-Äthoxybenzaldehyd gewonnen; geht man

vom o-Bromphenetol aus, so resultiert der isomere Äthylsalicylaldehyd. Läßt man auf Dibromide Magnesium einwirken, so tritt nur eines der Bromatome in Reaktion und es ist somit auch die Darstellung von Monobromaldehyden möglich. Während schließlich Thiophenoläther der Blausäurereaktion nicht zugänglich sind, reagieren halogensubstituierte Thiophenoläther mit Mg, so daß auch Thiophenolätheraldehyde erhältlich sind. — Die Ausbeute an Aldehyden nach diesen Methoden ist schlechter als bei den beiden ersten. — Bemerkenswert ist, daß der Aldehyd des p-Xylols bei der Nitrierung trotz freier m-Stellung ausschließlich einen o-Nitroaldehyd liefert (vgl. nebenstehende Formel), was sich aus der glatten Überführung in Tetramethylindigo ergibt.



Die eine Rk., mit Ameisensäureester wird so ausgeführt, daß man die Organomagnesiumverb. unter guter Kühlung zu einer Mischung von reinstem Ameisensäureäthylester und Äther tropfen läßt. — Bei der Rk. mit Äthoxymethylenanilin wird die äth. Lsg. der Organomagnesiumverb. bis zum Sd. des Ä. erhitzt, worauf eine ebenfalls äth. Lsg. des Äthoxymethylenanilins zugetropft wird. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung mit verd. HCl angesäuert. Das zur Herst. von Äthoxymethylenanilin nötige Silber Salz des Formanilids wird zur Trocknung nach dem Vortrocknen auf Ton mehrmals mit leicht sd. Lg. übergossen und das W. durch Abgießen oder mittels Filtrierpapier entfernt, so oft, bis keine Wassertropfen mehr bemerkbar sind (alles unter möglichstem Lichtabschluß).

*o-Tolylaldehyd*; aus o-Bromtoluol, Ä., Mg und Ameisensäureester bei  $-50^{\circ}$ ; aus o-Tolylmagnesiumbromid und Äthoxymethylenanilin. — *p-Xylylaldehyd*,  $C_8H_{10}O$ ; aus Monobrom-p-xylyl, Mg, Ä. u. Ameisensäureester bei  $-60^{\circ}$ ; angenehm riechende FL; Kp.<sub>735</sub> 219—220°. — Antioxim,  $C_8H_{11}ON$ ; Nadeln (aus verd. A.); F. 64—65°; geht mit äth. HCl über in das Synoxim; harte Nadeln (aus Ä.); F. 134—136°; gibt mit Essigsäureanhydrid das Nitril der p-Xylylsäure. — *1,4-Dimethyl-2-zimtsäure*,  $C_{11}H_{12}O_2$ ; durch Verseifung des nach CLAISEN dargestellten Esters; Nadeln (aus verd. A.); F. 128,5°. — *p-Xylylalacetone*,  $C_{11}H_{14}O$ ; aus p-Xylylaldehyd und Aceton nach CLAISEN; Öl; Kp.<sub>15</sub> 154—156°. — Azin desselben,  $C_{11}H_{12}N_2$ ; goldgelbe Nadeln (aus A.); F. 163°. — Semicarbazone,  $C_{11}H_{13}ON_3$ ; Nadeln (aus A.); F. 204°. — *Dibromadditionsprod. des Xylylalacetons*,  $C_{11}H_{14}OBr_2$ ; Blätter (aus A.); F. 128°. — *o-Nitro-p-xylylaldehyd*,  $C_8H_8O_2N$  (vgl. obenstehende Formel); aus 1 Mol. p-Xylylaldehyd und 1 $\frac{1}{2}$  Mol.  $KNO_3$ , gelöst in konz.  $H_2SO_4$ ; gelbe Nadeln oder Blättchen (aus A.); F. 120°. — Azin,  $C_{11}H_{10}O_2N_4$ ; schwach gelbliche Nadeln; F. 162°; wl. in A. — Semicarbazone,  $C_{11}H_{12}O_2N_3$ ; Nadeln (aus A.); F. 183°. — *Tetramethylindigo*,  $C_8H_8O_2N_4$ ; aus o-Nitro-p-xylylaldehyd mit A., Aceton und NaOH; blaue Nadeln (aus Anilin), welche etwas rotstichiger sind als der einfachste Indigo. — *o-Amino-p-xylylaldehyd*,  $C_7H_{11}ON$ ; aus o-Nitro-p-xylylaldehyd mit  $FeSO_4$  und  $NH_3$ ; bernsteingelbe Krystalle (aus Lg.); F. 52°; mit Wasserdampf flüchtig.

*p-Brombenzaldehyd*; aus p-Dibrombenzol und Mg mit Ameisensäureester bei  $-50^{\circ}$ . — Phenylhydrazon,  $C_{11}H_{11}N_2Br$ ; braungelbe Nadeln (aus A.); F. 112—113°. — Azin,  $C_{11}H_9N_2Br_2$ ; gelbgrüne Blätter; F. 221°. — *Acetat*,  $C_{11}H_{13}O_2Br$ ; aus dem Aldehyd. Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$ ; schwach gelbliche, derbe Krystalle; F. 89—90°. — *1,4-Xylyl-5-brom-2-aldehyd*,  $C_8H_8OBr$ ; aus Dibrom-p-xylyl, Ä., Mg und Ameisensäureester; Nadeln oder Blätter (aus A.); F. 63,5°. — Azin,  $C_{11}H_8N_2Br_2$ ; grünliche Nadeln; F. 219°. — Oxim,  $C_8H_9ONBr$ ; Nadeln; F. 113°. — *Äthylsalicylaldehyd (o-Äthoxybenzaldehyd)*; aus o-Bromphenetol, Ä., Mg und Ameisensäureester bei  $-60^{\circ}$ . — Azin,  $C_{11}H_{11}O_2N_4$ ; gelbe Krystalle (aus A.); F. 136°. — Semicarbazone,  $C_{11}H_{13}O_2N_3$ ; Nadeln (aus Alkohol); F. 219°. — *Kondensationsprodukt mit Benzidin*,  $C_{22}H_{16}O_2N_4$ ; Blätter (aus A.); F. 137—135°. — *o-Äthoxybenzhydrat*,  $C_{10}H_{12}O_2$ ; aus Äthylsalicylaldehyd u. Phenylmagnesiumbromid oder aus der Mg-Verb. des o-Brom-

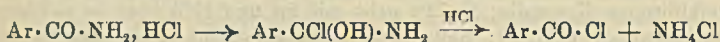
phenetols u. Benzaldehyd; Krystalle (aus Ä.); F. 75°. Äthylsalicylaldehyd gibt mit  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen *Nitroäthylsalicylaldehyd*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , vom F. 69°; gelbliche Nadeln (aus verd. A. oder W.), welcher bei der Oxydation die bekannte Nitroäthylsalicylsäure vom F. 160° liefert. — Azin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$ ; gelbe Blätter (aus Eg.); F. 284—285°. — Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ ; hellgelbe Prismen (aus Alkohol); F. 223°. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ ; rote Nadeln (aus A.); F. 203—204°.

*Thioanisaldehyd*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}$ ; aus p-Jodthioanisol nach der Äthoxymethylenanilinmethode; gelbliche Blätter von nicht unangenehmem Geruch (aus Lg.); F. 78°. — Azin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ ; gelbe Blätter (aus Eg.); F. 193°. — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$ ; Nadeln (aus A.); F. 213°. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ ; gelbliche Blättchen (aus A.); F. 136°. — *Kondensationsprod. mit p-Thioanisidin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ ; hellgelbe Blätter (aus A.); F. 145°. — *p-Thioanissäure (p-Thioanisylcarbonsäure)*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$ ; aus p-Thioanisaldehyd und  $\text{KMnO}_4$ ; Nadeln (aus W.); F. 190°. — *p-Thiophenetylaldehyd*; aus p-Jodthiophenetol nach der Methode mit Äthoxymethylenanilin; gelbliches, eigenartig und nicht unangenehm riechendes Öl; Kp. 244—245°. — Azin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ ; goldgelbe Blätter (aus Eg.); F. 151—152°; gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Rotfärbung. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}$ ; Blätter (aus verd. A.); F. 115°; färben sich am Licht dunkel. — Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ ; Nadeln (aus verd. A.); F. 193°. — *Kondensationsprod. mit p-Thiophenetidin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ ; goldgelbe Blätter (aus A.); F. 114—115°. — *p-Nitrothiophenol*; aus p-Chlornitrobenzol in A. und alkoh. KSH; gibt, gelöst in Natriummethylatlg. mit Jodmethyl auf dem Wasserbad *p-Nitrothioanisol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ ; gelbe, tafelförmige Krystalle; F. 72°; geht mit Sn und HCl über in *p-Thioanisidin (p-Aminothioanisol)*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}$ ; hellgelbes, nicht angenehm riechendes Öl; Kp. 272 bis 273°; mit Wasserdampf flüchtig. — Acetylverb.,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONS}$ ; Nadeln (aus W.); F. 130,5°. — Benzoylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ONS}$ ; Blätter (aus A.); F. 177—178°. — *p-Bromthioanisol*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrS}$ ; aus p-Thioanisidin nach SANDMEYER; Blätter (aus A.); F. 38°. — *p-Jodthioanisol*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{JS}$ ; aus p-Thioanisidin über die Diazoverb. mit KJ; Blätter; F. 45°. — *p-Thiophenetidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}$ ; aus *p-Nitrothiophenetol* (Nadeln; F. 44°) mit Sn und HCl; schwach gelb gefärbtes Öl; Kp. 280—281°. — *Thiophenacelin (Acetyl-p-thiophenetidin)*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ONS}$ ; Nadeln (aus verd. A.); F. 116—117°. — *p-Jodthiophenetol*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{JS}$ ; Darst. wie Jodthioanisol; schwach gelbliches Öl; Kp.<sub>11</sub> 146—147°.

*α-Naphthaldehyd*; aus α-Bromnaphthalin, Ä., Mg und Äthoxymethylenanilin. — Semicarbazon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ ; Nadeln (aus A.); F. 221°. — *Kondensationsprod. mit Benzidin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ ; gelbe Blätter (aus A.); F. 199°. — *β-Naphthaldehyd*, Darst. wie beim α-Aldehyd. — Azin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 232°. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ; Blättchen; schm. bei 205—206° unter Zers. — Semicarbazon; Nadeln (aus A.); F. 245°. — *β-Naphthalanilin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ ; schwach gelbgrüne Nadeln (aus A.); F. 113°. — *β-Naphthylzimsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ; aus β-Naphthaldehyd, Malonsäure u. alkoh.  $\text{NH}_3$ ; Nadeln (aus W. oder A.); F. 203°; geht mit Natriumamalgam in *β-Naphthyl-β-propionsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , über; Blätter (aus W.); F. 129—130°. — *Monobromthiophenaldehyd*; aus Dibromthiophen nach der Ameisensäureestermethode; gelbliches, bittermandelölartig riechendes Öl, schwerer als W.; zers. sich bei der Dest. zum Teil; gibt bei der Oxydation die Bromthiophensäure vom F. 139,5°. — Azin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 157—158°. — Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2\text{BrS}$ ; Blätter (aus A.); F. 200—201°. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{BrS}$ ; Blätter (aus A.); F. 105°. — *Thiophenaldehyd*; aus *Bromthiophen* (dargestellt aus Dibromthiophen u. 1 Atom Mg) nach der Ameisensäureestermethode bei —20°. — Azin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ ; gelbe Nadeln (aus A.); F. 154°. (LIEBIG'S Ann. 393. 215—34. 22/10. [10/8.] 1912. Chem. Univ.-Lab. [Naturw.-mathemat. Abt.] Freiburg i/Br.) BLOCH.

Arthur Walsh Titherley und Thomas Halstead Holden, *Die Einwirkung von Acylchloriden auf primäre Amide*. Aus Benzoylchlorid und Benzamid entstehen

bei ca. 140° *Benzonitril*, Benzoesäure u. etwas *Dibenzamid*. Bei dieser Rk. könnte Verb.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5)Cl$  (Journ. Chem. Soc. London 97. 839; C. 1910. II. 155) als Zwischenprod. entstehen; der Vorgang kann aber auch in einer Wasserentziehung durch das Acylchlorid bestehen. Je nachdem das eine oder das andere zutrifft, müßte man aus *p-Toluamid* und Benzoylchlorid Benzonitril oder *p-Toluonitril* erhalten. Bei dem Vers. entstehen jedoch beide Nitrile, das *p-Toluonitril* aber stets in überwiegender Menge, und *Benzo-p-toluamid*; durch überschüssiges *p-Toluamid* wird jedoch die B. von Benzonitril überhaupt verhindert, so daß es offenbar nicht in oben angenommener Weise, sondern wohl in einer sekundären Rk. entsteht, die durch die vorhandene HCl ausgelöst wird, denn die Wrkg. des überschüssigen *p-Toluamids* besteht in der Bindung des HCl in Form von Hydrochlorid. Die Quelle des Benzonitrils ist höchstwahrscheinlich das *Benzo-p-toluamid*, denn *Dibenzamid* wird durch HCl bei 140° in Benzonitril und Benzoesäure gespalten, und aus *p-Toluamid* und Benzoylchlorid erhält man um so mehr Benzonitril, je weniger *Benzo-p-toluamid* entsteht. Zur Erklärung dieser Beobachtungen kann man annehmen, daß das Arylamid das Gleichgewichtsgemisch  $Ar \cdot CO \cdot NH_2 \rightleftharpoons Ar \cdot C(OH) : NH$  bildet, dessen Komponenten benzyliert werden; das in überwiegender Menge entstehende Iminoesterderivat,  $Ar \cdot C(O_2C \cdot C_6H_5) : NH$  zerfällt aber sofort in Nitril u. Benzoesäure. Eine weitere Nebenrk. scheint in der Einw. von HCl auf *p-Toluamid* zu bestehen; dieses und ebenso Benzamid liefern beim Erhitzen ihrer Hydrochloride in einer HCl-Atmosphäre auf 140° wahrscheinlich nach dem Schema:



Acylchlorid und  $NH_4Cl$ , womit das Auftreten von Toluylsäure und  $NH_4Cl$  unter den Prodd. der Rk. zwischen Benzoylchlorid und *p-Toluamid* erklärt ist.

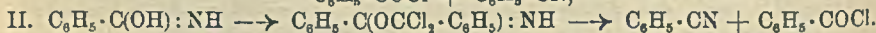
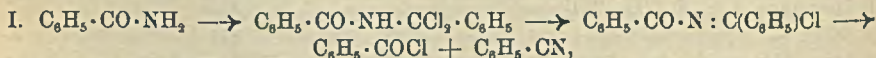
Beim *Acetamid* reagiert die pseudomere Form so schnell mit *Benzoylchlorid* (Journ. Chem. Soc. London 79. 412; C. 1901. I. 775), daß nur *Acetonitril* und *Benzoesäure* entstehen; letztere wird durch Benzoylchlorid in geringer Menge in *Benzoesäureanhydrid* verwandelt; durch das Binden von HCl begünstigt Acetamid die B. des Anhydrids in dem schon bei 80° nachweisbaren Gleichgewicht:



(vgl. hierzu BROOKS, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 492; C. 1912. I. 1754). *Acetylchlorid* wirkt nur acetylierend. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1871—81. Oktober 1912. Liverpool. Univ. Organ. Lab.)

FRANZ.

Arthur Walsh Titherley und Thomas Halstead Holden, *Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf primäre Amide*. Statt des erwarteten 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-ons (Journ. Chem. Soc. 101. 219; C. 1912. I. 1320) wurde aus *Salicylamid* und *Benzotrichlorid* bei 110—120° *o-Benzoyloxybenzonitril*,  $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ , erhalten. Als zur Aufklärung dieser Rk. Benzotrichlorid mit *Benzamid* erhitzt wurde, entstand *Benzoylchlorid*, *Benzonitril* und daneben etwas Benzoesäure und *Dibenzamid*. Diese Rk. kann in zweierlei Weise erklärt werden, je nachdem die Amid- oder Imidform mit Benzotrichlorid in Rk. getreten ist:



Eine dritte Möglichkeit, nach welcher Benzotrichlorid wasserabspaltend wirken könnte, scheidet aus, weil sonst die B. von Benzoesäure zu erwarten wäre, die durch Benzotrichlorid nicht hinreichend leicht in Benzoylchlorid verwandelt wird. Da nun bei einem Vers. mit *p-Toluamid* *p-Toluoylchlorid* und Benzonitril, wie auch



Benzoylchlorid und *p*-Toluonitril entstehen, könnte man annehmen, daß die Rk. nach I. und II. verläuft, wenn man nicht durch Anwendung eines Überschusses von *p*-Toluamid die B. von *p*-Toluoylchlorid und Benzotrinitril fast ganz verhindern könnte, die bei längerem Erhitzen molekularer Mengen der reagierenden Stoffe in erheblicher Menge entstehen. Diese Erscheinungen führen zu der Erklärung, daß anfangs und in Ggw. von überschüssigem *p*-Toluamid die Rk. nur nach II. verläuft; in dem Maße, in dem sich das im Reaktionsgemisch l. *p*-Toluamidhydrochlorid anreichert, tritt dieses nach eingetretener Dissoziation mit Benzotrinitril unter B. von Benzotrinitril nach I. in Rk., was durch einen besonderen Vers. mit dem Hydrochlorid und Benzotrinitril festgestellt wurde. Die Nebenrkk. erklären sich aus der Einw. von Acylchlorid auf Amid (vgl. vorst. Ref.). — *Acetamid* liefert mit Benzotrinitril Acetamidhydrochlorid, Acetonitril und Benzoesäure, reagiert also nur in der Imidform. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1881—89. Oktober 1912. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

A. Thiel, *Notiz, betreffend die Konstitution der Orsellinsäure*. Im Anschluß an die Arbeit von E. FISCHER und K. HOESCH (LIEBIGS Ann. 391. 349; C. 1912. II. 1776) weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3800; C. 1906. I. 135; Ztschr. f. physik. Ch. 63. 711; C. 1908. II. 1403) nachgewiesen habe, daß die *Paraorsellinsäure* scharf einbasisch, die *Orsellinsäure* dagegen zweifellos zweibasisch ist. Dieser Befund spricht zusammen mit der bekannten Tatsache, daß Hydroxyl in *o*-Stellung zu einer Carboxylgruppe keine erkennbaren sauren Eigenschaften besitzt, ganz eindeutig dafür, daß die *Orsellinsäure* die Konstitution 1,2,4 und die *Paraorsellinsäure* die Konstitution 1,2,6 besitzt. (LIEBIGS Ann. 394. 108—10. 14/11. [27/8.] 1912. Marburg.) POSNER.

M. Sommelet, *Das Tannin*. Kurzer, zusammenfassender Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse bezüglich der Konstitution des Tannins. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 682—87. Nov. 1912.) DÜSTERBEHN.

K. Feist, *Zur Tanninfrage. — Glucogallussäure. — Türkisches Tannin*. Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen (Chem.-Ztg. 32. 918; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1493; C. 1908. II. 1352; 1912. II. 254; FEIST u. HAUN, Chem.-Ztg. 36. 1201; C. 1912. II. 1668). Zur *Darst. der Glucogallussäure* werden bei 100° getrocknete, fein gepulverte, türkische Galläpfel im Soxhletapp. nacheinander mit reinem Chlf. u. Bzl. erschöpft und das benzolfreie Material sodann wochenlang mit frisch über Na destilliertem Ä. ausgezogen. Mitunter gelingt es auf diese Weise, die Glucogallussäure direkt in krystallinischem Zustande zu erhalten, meist ist jedoch Tannin mit in Lsg. gegangen, wodurch die Krystallisation sehr erschwert wird. In diesem Falle löst man das Prod. in wenig Aceton und stellt die Lsg. neben eine Schale mit Chlf. in den Exsiccator. Gewöhnlich scheiden sich zuerst dickflüssige MM. ab, von denen die Lsg. abgossen wird, um dann von neuem über Chlf. in den Exsiccator gestellt zu werden. Man erhält schließlich Krystalldrusen von Glucogallussäure, die in derselben Weise aus Aceton umkrystallisiert werden. Diese S. läßt sich ebenfalls aus Handelstannin, welches aus türkischen Galläpfeln gewonnen worden ist, darstellen. Hellgraue, aus kleinen Prismen bestehende Rosetten, in reinem Ä. etwas leichter l. als Tannin, gibt in reinem Zustande die Fällungsrrk. des Tannins nicht, verliert beim Trocknen im Vakuum oder bei 100° an Gewicht, doch handelt es sich hier möglicherweise nicht um W., sondern um Aceton. Zus.:  $C_{18}H_{18}O_{10} + H_2O$  oder  $C_{18}H_{14}O_9 + 2H_2O$ . — Die Aldehydgruppe der Glucose scheint bei der Bindung der Gallussäure beteiligt zu sein, denn es gelang nicht, ein Osazon der Glucogallussäure zu erhalten. FEHLINGSche Lsg. wird durch die

Glucogallussäure erst in der Hitze reduziert. Die durch Diazomethan in Ggw. von Ä. methylierte Glucogallussäure, weiche Nadeln, F. 79°, gab mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung mehr u. wirkte bei kurzem Kochen auf FEHLINGSche Lsg. nicht reduzierend. — Glucogallussäure wird durch Emulsin nicht gespalten.

Wird türkisches und chinesisches Tannin in Ggw. von Ä. mit überschüssigem Diazomethan behandelt, so geht die Hauptmenge dieser Körper in Lsg., während der kleinere Teil — beim chinesischen Tannin anscheinend etwas mehr als beim türkischen — ungelöst bleibt. Das in Ä. l. chinesische *Methylotannin* scheidet sich aus der h. absol.-alkoh. Lsg. beim Erkalten amorph aus, während das türkische Methylotannin gelöst bleibt, nach dem Verdunsten des A. aber allmählich in weichen Nadeln krystallisiert. — Die Verss., durch unvollständige Hydrolyse des Tannins Glucogallussäure darzustellen, blieben erfolglos. (Arch. der Pharm. 250. 668—83. 25/11. 1912. Gießen. Pharm.-chem. Abt. d. chem. Universitätslab.)  
DÜSTERBEHN.

**Hans Stobbe und Fritz Reuss**, *Einfluß des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Phenylbutadiens*. Vff. haben Parallelverss., je einen Dunkel- u. einen Lichtvers., ausgeführt u. die jeweiligen Zustandsänderungen durch Messung der Lichtrefraktion verfolgt. Das als Ausgangsmaterial dienende Phenylbutadien (nach von DER HEIDE) bildet ein farbloses Öl, dessen Dämpfe die Schleimhäute des Halses u. besonders der Augen sehr stark angreifen;  $Kp_{18}$  96°;  $n_D^{20} = 1,59317$ ,  $n_D^{20} = 1,62952$ ,  $n_D^{20} = 1,65044$ . Für die Verss. wurde das Phenylbutadien direkt nach der Dest. in 2 Glasröhren geschm. ( $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, um Photooxydation zu vermeiden); eine derselben wurde monatelang dem Tageslicht ausgesetzt, die andere unter Lichtabschluß daneben gestellt. Glasgefäße konnten Verwendung finden, da das Phenylbutadien noch einen Teil der die Glaswände passierenden ultravioletten Strahlen absorbiert; es absorbiert z. B. weit stärker als Styrol (Absorptionskurven im Original). — Aus dem Vergleich der Anfangswerte der Brechungsindices mit den nach  $1\frac{1}{2}$ , bzw.  $2\frac{1}{2}$  Monaten beobachteten geht hervor, daß das Phenylbutadien sich spontan, auch bei absoluter Dunkelheit, polymerisiert, daß aber dieser Vorgang durch das Licht wesentlich beschleunigt wird. Nach siebenmonatlicher Belichtung fand man:  $n_D^{20} = 1,59563$ ,  $n_D^{20} = 1,60147$ ,  $n_D^{20} = 1,62238$ ,  $n_D^{20} = 1,64065$ . Da Bisphenylbutadien (LIEBERMANN u. RIIBER)  $n_D^{20} = 1,6016$  zeigt, so dürfte ein fast 100%ig. dimerer KW-stoff vorliegen. Das nichtbelichtete Präparat enthält nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten 12—13%, das belichtete 75—76% Bisphenylbutadien. Der dimere KW-stoff ist geruchlos, der monomere besitzt starken Geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3496—98. 7/12. [21/11.] 1912.)  
JOST.

**Fritz Straus**, *Über die sog. Ketohalogenide ungesättigter Ketone und ihre Umsetzungsprodukte*. (S. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan.) (Vgl. LIEBIGS Ann. 374. 121; C. 1910. II. 556.) Bei der weiteren Unters. der Ketochloride ungesättigter Ketone wurde eine Rk. beobachtet, bei der eine scheinbar einfach und glatt verlaufende Substitution — Chlor gegen Methoxyl — zu Prodd. führte, die nur durch komplizierte Verschiebungen des Doppelbindungssystems entstanden sein konnten. Damit waren alle Schlüsse über die gegenseitigen Beziehungen dieser Verbb. unsicher geworden, die sich auf Substitutionsvorgänge stützten; sie mußten durch Rkk. nachgeprüft werden, bei denen mit Sicherheit der erste Eingriff in einer Festlegung der Äthylenbindungen durch primäre Addition besteht. Die Nachprüfung hat ergeben, daß sich bei den Ketochloriden häufig unter der Decke einfacher Austauschrkk. interessante Umlagerungen verbergen. Die neuen Beobachtungen haben zu einer veränderten Auffassung der früher als „Chlormethyläther“ u. „Chlorcarbinole“ bezeichneten Verbb., schließlich aber auch der

*Ketochloride* selbst genötigt. Auch mußten einige früher entwickelte theoretische Vorstellungen modifiziert werden.

I. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Oxalylchlorid auf ungesättigte Ketone. Nach den Ergebnissen der Spaltung mit Ozon ist das sog. *Ketochlorid des Dibenzalacetons*, für das bisher die Formel  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  angenommen wurde, ein Derivat des Diphenyl-2,4-pentadiens und hat die Formel  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ . Ganz analoge Ergebnisse sind bei den Ketochloriden unsymmetrischer Ketone erhalten worden. So haben die *Ketochloride des Benzalacetophenons*, bezw. des *Cinnamalacetophenons* nicht die Formeln  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ , bezw.  $C_6H_5 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ , sondern die Formeln  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ , bezw.  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH : CH : CCl \cdot C_6H_5$ . Diese neuen Konstitutionsformeln der Chloride können ohne weiteres auf die kernsubstituierten Verb. übertragen werden. — Das *Chlorid des Dicinnamalacetons* hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH : CH : CCl \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_5$ . Vf. nimmt an, daß bei der B. dieser Verb. primär Phosphorpentachlorid an die Nebenvaleuz des Sauerstoffs gebunden wird, u. daß dann unter Abspaltung von Phosphoroxychlorid 1,4-, bezw. 1,6-Addition stattfindet:

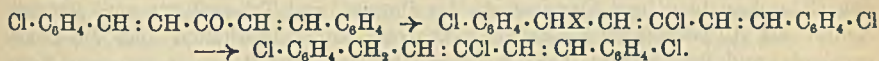


Auffallend ist, daß auch bei dem längeren konjugierten System das Chlor an das Ende der Kette tritt, während bei vielen analogen Additionsrkk. nur die erste Äthylenbindung sich mit beteiligt. Dies erklärt sich daraus, daß für den Verlauf einer Addition nicht allein die Affinitätsverteilung im unveränderten Molekül bestimmend ist, sondern auch die in dem primären Anlagerungsprod. der beiden zusammentretenden Moleküle. Wie weit die besprochene Rk. der Kette  $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$  von der Natur der Substituenten R beeinflußt wird, ist noch nicht bekannt. Außer den erwähnten ungesättigten Ketonen ist bis jetzt nur der Zimtaldehyd untersucht worden. Die Konstitution des *Cinnamalchlorids* entspricht der bisherigen Auffassung  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl_2$ . Der Zimtaldehyd addiert also  $PCl_5$  in 1,2-Stellung. Vielleicht existiert ein Parallelismus zwischen der Addition von  $PCl_5$  und der von metallorganischen Verb. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Einw. von Oxalylchlorid, Phosgen u. Thionylchlorid auf Carbonylverb., die ja dieselben Prodd. ergibt, wie die  $PCl_5$ -Addition, auch analog verläuft.

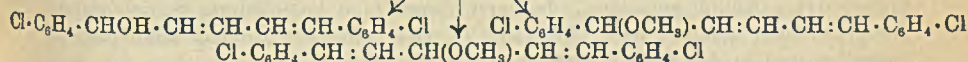
II. Über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen. Die früher mitgeteilten Rkk. der Ketochloride sind teils Additionen an die Äthylenbindungen, teils Umsetzungen der Halogenatome. Die vorliegende Arbeit behandelt nur die eigentlichen Austauschrkk., während die B. farbiger Komplexe später besprochen werden soll. Es hat sich gezeigt, daß bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Alkoholen und Halogenalkylen Austauschrkk. auch in der Weise erfolgen können, daß der neu eintretende Substituent unter Schiebung der Doppelbindung an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom tritt. Bei der bisherigen Formulierung der Ketochloride wurden beide Halogenatome gleichartig gebunden angenommen, während sich nur eines an den Umsetzungen beteiligt. Diese Schwierigkeit beseitigt die neue Formulierung der Ketochloride (s. oben). Das eine Halogenatom zeigt eine im Benzylchlorid nur angedeutete Reaktionsfähigkeit durch die Nachbarschaft der ungesättigten Kette in kontinuierlicher Steigerung. Das zweite Chlor steht an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff und zeigt eine dementsprechende Reaktionsträgheit. Eine andere Schwierigkeit löst sich dadurch, daß in den Chloriden der Dibenzalacetone nach der neuen Formel beide Äthylenbindungen nicht mehr gleich sind. Es wird dadurch verständlich, daß sie sich bei der Aufnahme von Halogen verschieden verhalten. Da das Ketochlorid des Benzalacetophenons Halogen nur schwierig aufnimmt, scheint allgemein durch das eine Chloratom die Additionsfähigkeit der



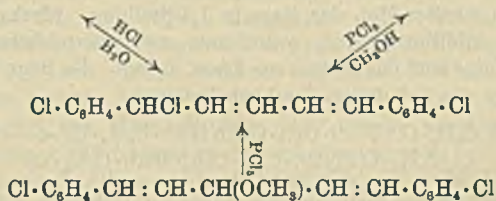
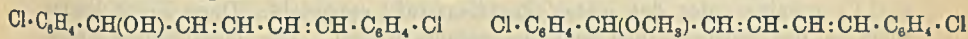
dem die Chlorcarbinole ungesättigter Ketone als  $\beta$ -, bezw.  $\delta$ -chlorsubstituierte Benzalacetophenonalkohole und Cinnamalacetophenonalkohole erkannt worden, erschien es wünschenswert, auch die zugrundeliegenden chlorfreien Alkohole  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  u.  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  kennen zu lernen. Dieselben konnten schließlich auf einem ziemlich weiten Umwege durch Abbau der chlorsubstituierten Verb. erhalten werden. Da hier normale und anormale Substitutionsvorgänge beobachtet wurden, ist die Konstitution fast aller Zwischenstufen durch Oxydation kontrolliert worden. Bei der Einw. von Reduktionsmitteln auf die chlorsubstituierten Verb. wird zunächst die reaktionsfähig gebundene Gruppe ( $X = Cl, OH$  oder  $OCH_3$ ) eliminiert:



Aus dem so entstandenen Monochlorid erhält man mit Natriumhydroxyd, bezw. Natriummethylat den Alkohol des betreffenden Cinnamalacetophenons, bezw. dessen Methyläther, indem als hypothetische Zwischenstufe ein durch Schiebung der Doppelbindung entstandenes Chlorid anzunehmen ist:

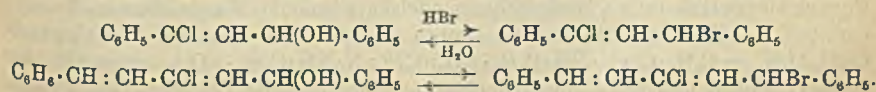


Neben dem Methyläther entsteht eine isomere Verb., die vermutlich durch normale Substitution aus dem hypothetischen Zwischenprod. gebildet wird. Carbinol und Methyläther lassen sich leicht wieder in das gleiche Chlorid überführen, aus dem sie umgekehrt wieder zurückgebildet werden:



Das neue Chlorid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper und bildet tief gefärbte Komplexe mit Metallchloriden. Chlorid, Carbinol und Methyläther geben prächtige Farbrk. mit konz.  $H_2SO_4$ . Der Farbton ist im Vergleich mit der chlorsubstituierten Verb. nach Rot verschoben. Das Fehlen des zweiten Chloratoms wirkt also bathochrom. Der Methyläther des Cinnamalacetophenonalkohols läßt sich zu einem Diphenylpentadien,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , reduzieren.

4. Über die Chlorobromide aus ungesättigten Ketonen. Die aus den Chlorcarbinolen mit Bromwasserstoff entstehenden Chlorobromide sind den neuen Erfahrungen entsprechend folgendermaßen zu formulieren:



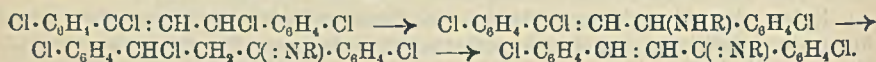
Die schon früher beobachtete Tatsache, daß bei der Rk. der Chlorobromide

mit W. oder Methylalkohol teils Bromwasserstoff, teils Chlorwasserstoff austritt, läßt sich nur aus der Annahme erklären, daß die Chlorobromide ein Gleichgewicht zweier tautomerer Formen darstellen:

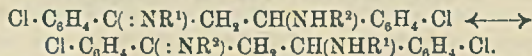


Die beiden im Gleichgewicht befindlichen Formen sind also jetzt nicht mehr als valenzisomere, sondern als strukturisomere Formen aufzufassen. Konsequenterweise muß eine ähnliche Tautomerie auch für die Ketochloride angenommen werden, doch konnte sie hier experimentell bisher nicht nachgewiesen werden. Bei den Chlorobromiden liegt Desmotropie der Propen- und Triazenkette vor, die nach KNORR als *Allelotropie* zu bezeichnen ist. Ganz anders verhalten sich die Chlorcarbinole und ihre Methyläther, die keine Neigung zur B. einer isomeren Form zeigen, wie aus der fehlenden Reaktionsfähigkeit des Halogens folgt. Mit dieser veränderten Auffassung der Chlorobromide lassen sich auch die früher als gegenseitiger Austausch der Halogenatome zusammengefaßten Beobachtungen deuten.

5. Über die Einwirkung von Arylaminen auf Ketochloride ungesättigter Ketone. (Gemeinsam mit W. Heitz.) Aus dem Ketochlorid des p,p-Dichlorbenzalacetophenons entsteht das schon früher beschriebene p-Tolylimin des Ketons, u. eine analoge Base konnte jetzt auch mit p-Anisidin erhalten werden. Nach der neuen Formulierung muß nun als erstes Einwirkungsprod. der Base ein ungesättigtes Anilid entstehen, das erst durch eine komplizierte Schiebung der Doppelbindung befähigt wird, Salzsäure (u. zwar zwischen Kohlenstoffatomen) abzuspalten und in das Imid überzugehen:



Nur mit p-Nitranilin wurde ein Körper  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  erhalten, der der ersten Reaktionsstufe entspricht. Diese Verb. konnte nicht in das entsprechende Imin übergeführt werden. Die ungesättigten Ketonimine addieren ein zweites Mol. der Base in 1,4-Stellung. Merkwürdigerweise entstehen identische Additionsprodd., wenn man zwei verschiedene Basen in verschiedener Reihenfolge auf das Keton zur Einw. bringt. Es liegt hier ein ähnlicher Tautomeriefall vor, wie bei den Anisylbenzalindenen:



Die Natur des früher beobachteten isomeren farblosen p-Tolylimins konnte nicht endgültig aufgeklärt werden. Auch ein zweites Paar von Isomeren konnte bisher nicht aufgefunden werden.

Spezieller Teil. 1. Über die Einwirkung von Ozon auf die Ketochloride ungesättigter Aldehyde und Ketone. Die Oxydation geschah bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  in  $\text{CCl}_4$  unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit mit 9–10%ig. Ozon. Die Ozonide wurden erst durch einen feuchten Luftstrom, dann durch Stehen mit W. zers. Unter den Oxydationsprodd. ließen sich Oxalsäure u. Glyoxal stets nachweisen. — *Ketochlorid des Benzalacetophenons* hat die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Liefert bei der Oxydation mit Ozon Benzoylchlorid und Phenylchloroessigsäure (als Methyläthermandelsäure isoliert), Mandelsäure u. Benzoylcarbinol. — Zu Vergleichszwecken wurde das p-Nitrosoazon des Phenylglyoxals,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)$ , dargestellt. Aus Benzoylcarbinol und p-Nitrophenylhydrazin. Carmoisinrote Blättchen aus Pyridin. Goldglänzende, tiefrote Nadeln aus Chinolin. F.  $310-311^\circ$ . — *Ketochlorid des Cinn-*

*amalacetophenons* hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ . Liefert bei der Oxydation mit Ozon Benzoylchlorid, Phenylchloroessigsäure, Mandelsäure u. Benzoylcarbinol. — *Ketochlorid des Dibenzalacetons* hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ . Liefert bei der Oxydation mit Ozon Benzaldehyd, Phenylchloroessigsäure, Benzoesäure und Benzoylcarbinol. — *Cinnamalchlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl_2$ , liefert bei der Oxydation mit Ozon Benzoesäure, Dichloracetaldehyd u. Dichloroessigsäure.

2. Die Oxydation der sogenannten Chlormethyläther. Die Oxydationen zum Zwecke des Konstitutionsbeweises wurden hier mit Kaliumpermanganat ausgeführt, da die Oxydation mit Ozon nicht eindeutig verlief. — *Chlormethyläther des Dibenzalacetons (Methyläther des  $\beta$ -Chlorcinnamalacetophenonalkohols)* hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Ketochlorid des Dibenzalacetons in wenig Bzl. mit Natriummethylatlg. Liefert bei der Oxydation 1-Methoxyphenylessigsäure, Benzoesäure, Benzaldehyd und Benzoesäuremethyl ester. — *Ketochlorid des Cinnamalacetophenons*. Hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CH : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ . Aus Cinnamalacetophenon und  $PCl_5$ . Feine, weiße Nadelchen aus PAe. F. 55—56°. Prismatische Krystalle. F. 58—59°. Gibt mit  $SuCl_2$  eine dunkelviolette, krystallinische Verb. Blauviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . Violett l. in fl.  $SO_2$ . Liefert mit W., bezw. Methylalkohol folgende beiden Verb. *Chlorcarbinol des Cinnamalacetophenons (1,5-Diphenyl-1-methoxy-5-chlorpentadien-2,4)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ . Öl. Konnte nicht rein erhalten werden. Violett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Chlormethyläther des Cinnamalacetophenons (1,5-Diphenyl-1-methoxy-5-chlorpentadien-2,4)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ . Öl. Ließ sich nicht reinigen. Liefert mit Methylalkohol u. HCl Cinnamalacetophenon, mit trockenem HCl in PAe. das Ketochlorid und bei der Oxydation 1-Methoxyphenylessigsäure. — *Chlormethyläther des Dicinnamalacetons*. Hat die Konstitution  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Liefert bei der Oxydation 1-Methoxyphenylessigsäure.

3. Über die Reduktion des Chlorcarbinols aus Dibenzalacetone zu 1,5-Diphenylpentanol. Zur Identifizierung wurde 1,5-Diphenylpentanon-1,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt. Aus Cinnamalacetophenon in Aceton durch Reduktion mit Wasserstoff u. Palladium-Gummilsg. Existiert in zwei Formen. Stabile Form. Spitze Prismen aus PAe. F. 45—45,2°.  $Kp_{18-20}$  205 bis 206°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Labile Form. Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus PAe. F. 24,5—25,2°. Geht allmählich in die stabile Form über. Konnte nicht immer wieder erhalten werden. — *Oxime des 1,5-Diphenylpentanons-1*,  $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(NO)H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Hochschmelzende Form. Tafelförmige Krystalle aus PAe. F. 79—80,2°. Niedrigschmelzende Form. Nadeln aus PAe. F. 65,5—67°. — *1,5-Diphenylpentanol-1*,  $C_{17}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Die von SORGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1066; C. 1902. I. 929) unter diesem Namen beschriebene Verb. hat eine andere Konstitution. Aus Diphenylpentanon durch Reduktion. Farblose Fl.  $Kp_{20}$  201—204°. Reagiert nicht mit Phenylisocyanat oder p-Nitrobenzoylchlorid. — *Chlorcarbinol des Dibenzalacetons* hat die Konstitution:  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff u. Palladium-Gummilsg. das oben beschriebene 1,5-Diphenylpentanol-1.

4. Über wechselseitige Umwandlung ungesättigter Ketone. *Acetal des Cinnamalacetophenons*,  $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Methyläther des  $\beta$ -Chlorcinnamalacetophenonalkohols (Chlormethyläther des Dibenzalacetons) beim Kochen mit Natriummethylatlg.  $Kp_{18-20}$  216—218°. Strahlig angeordnete Prismen aus Methylalkohol. F. 60—60,5°, ll. in allen Lösungsmitteln, außer A. Liefert mit Methylalkohol u. konz.  $H_2SO_4$  Cinnamalacetophenon,

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phenylglyoxylsäure. Das Acetal entsteht auch aus dem Chlormethyläther des Cinnamalacetophenons (dem Methyläther des  $\delta$ -Chlorcinnamalacetophenonalkohols) beim Kochen mit Natriummethylatlg. — *Acetal des 1,5-Diphenylpentanonis-1*,  $C_{15}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus dem vorstehenden Acetal durch Reduktion mit Wasserstoff und Palladium-Gummilsg. Kp.<sub>30</sub> 194—197°. Farbloses, dickes Öl. Liefert beim Kochen mit Methylalkohol u. Salzsäure 1,5-Diphenylpentanon. — Der *Chlormethyläther des p,p-Dichlordibenzalacetons* [Konstitution:  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ ] liefert beim Kochen mit Natriummethylatlg. das *Acetal des p,p-Dichlorcinnamalacetophenons*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ . Hellgelbes, zähes Öl. Kp. ca. 198° im Vakuum der Quecksilberpumpe. Wurde nicht ganz rein dargestellt. Liefert mit Methylalkohol und konz.  $H_2SO_4$  *p,p-Dichlorcinnamalacetophenon*,  $C_{17}H_{13}OCl_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ . Gelbe Nadeln aus Essigester. F. 162—162,5°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, eosinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *p-Chlorzintaldehyd*,  $C_6H_7OCl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHO$ . Aus p-Chlorbenzaldehyd u. Acetaldehyd mit Diäthylamin in A. Weiße Nadelchen oder Säulen aus Ä. + PAe., F. 62—62,5°, Kp.<sub>14</sub> 155—156°, schwach gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert bei der Kondensation mit p-Chloracetophenon bei Ggw. von Natriummethylat das vorher beschriebene *p,p-Dichlorcinnamalacetophenon*. — Der *Chlormethyläther des Dicinnamalacetons*,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , liefert beim Kochen mit Natriummethylatlg. das *Acetal des 1,9-Diphenylnonatetren-2,4,6,8-ons-1*,  $C_{23}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Radial angeordnete Prismen aus PAe., F. 115,5 bis 116,5°, liefert mit Methylalkohol und Salzsäure *1,9-Diphenylnonatetren-2,4,6,8-on-1*,  $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 126—126,5°, rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . Die Farbe wird bald braunviolett.

5. Über den Alkohol des p,p-Dichlorcinnamalacetophenons. (Teilweise mitbearbeitet von F. Caspari.) Der *Chlormethyläther des p,p-Dichlordibenzalacetons*,  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *1,5-Di-p-chlorphenyl-3-chlorpentadien-2,4*,  $C_{17}H_{13}Cl_3 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ . Nadeln aus Aceton. Prismen aus PAe. Blätter aus A. F. 103—104°. Grün, mit braunroter Fluorescenz l. in konz.  $H_2SO_4$ , farblos in fl.  $SO_2$ . Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat p-Chlorbenzoesäure u. *p-Chlorphenyllessigsäure*. Letztere wurde auch durch Verseifung von p-Chlorbenzylcyanid dargestellt. F. 105—106°. — *1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxy-pentadien-2,4*,  $C_{15}H_{10}OCl_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ . Aus 1,5-Di-p-chlorphenyl-3-chlorpentadien-2,4 mit Natriummethylat, zuweilen neben der unten beschriebenen isomeren Verb. Weiße, radial angeordnete Nadeln aus Methylalkohol. F. 79—79,5°, rotstichig blau, mit carminroter Fluorescenz l. in konz.  $H_2SO_4$ , gelbgrün, mit braunroter Fluorescenz in fl.  $SO_2$ . Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben p-Chlorbenzoesäure u. deren Methylester *p-Chlorphenyl-1-methoxyessigsäure*.

[Dieselbe wurde zum Vergleich noch auf folgende Weise gewonnen. *p-Chlormandelsäure*,  $C_9H_7O_2Cl$ . Aus p-Chlorbenzaldehyd analog der gewöhnlichen Mandelsäure. Weiße Nadeln aus viel Bzl. F. 119—120°. Liefert mit  $PCl_5$  das *Chlorid der p-Chlorphenylchloroessigsäure*. Schwach gelbliches Öl. Kp.<sub>30</sub> 129—132°. Aus diesem Chlorid erhält man durch Behandlung mit Methylalkohol u. Natriummethylat und darauffolgende Verseifung des entstehenden Esters *p-Chlorphenyl-1-methoxyessigsäure* (*p-Chlormethyläthermandelsäure*),  $C_9H_9O_3Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$ . Weiße, radial angeordnete Prismen aus Bzl. + PAe. F. 85—86°.]

*Isomeres 1,5-Di-p-chlorphenylmethoxy-pentadien*,  $C_{15}H_{10}OCl_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot$



CH(OCH<sub>3</sub>)·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl (?). Aus 1,5-Di-p-chlorphenyl-3-chlorpentadien-2,4 mit Natriummethylat. Weiße Blätter aus PAe., F. 108—108,5°. — 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-oxy-pentadien-2,4 (Alkohol des *p,p*-Dichlorcinnamalacetophenons), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(OH)·CH : CH·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Aus 1,5-Di-p-chlorphenyl-3-chlorpentadien-2,4 mit Aceton u. Natronlauge. Weiße Prismen aus Ä. + PAe. F. 111—112°. Liefert mit Methylalkohol und wenig HCl das vorher beschriebene 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxypentadien-2,4. — 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-chlorpentadien-2,4, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHCl·CH : CH·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Aus den beiden 1,5-Di-p-chlorphenylmethoxypentadienen mit PCl<sub>5</sub> oder aus 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-oxy-pentadien-2,4 mit Salzsäure. Rundliche Gebilde von hellgelben Kryställchen aus PAe. F. 88 bis 89°, ll. in fast allen Lösungsmitteln, außer Ä. u. PAe. Rotstichig blau, mit carminroter Fluorescenz l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. in fl. SO<sub>2</sub>. In letzterer Lsg. verblaßt die Farbe bald. Gibt mit SnCl<sub>4</sub> einen tiefgefärbten Nd. — C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>, 3 HgCl<sub>2</sub>. Voluminöser Nd. Dunkles, beim Reiben grün metallisch glänzendes Pulver. Das Chlorid liefert mit Methylalkohol, bezw. Wasser das 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxy- (bezw. -1-oxy-)pentadien-2,4 zurück u. bei der Oxydation mit Ozon neben p-Chlorbenzoesäure, p-Chlorphenylchloroessigsäure und p-Chlorbenzaldehyd *p*-Chlorbenzoylcarbinol. [Letzteres wurde auch auf folgende Weise synthetisch gewonnen. Acetat des *p*-Chlorbenzoylcarbinols, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>. Aus ω-Brom-*p*-chloracetophenon mit Natriumacetat und Eg. Blätter aus Lg. F. 65,5—66,5°. Kp.<sub>30</sub> 174—175°. Liefert beim Kochen mit W. u. BaCO<sub>3</sub> *p*-Chlorbenzoylcarbinol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>OH. Weiße Nadeln aus Lg. F. 122—123°] 1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxypentadien-2,4 liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *p,p*-Dichlorphenylpentadien-2,4, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH : CH·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Nadeln aus PAe. F. 67—68°. Die Addition von Brom verläuft nicht glatt.

6. Umsetzung von Arylaminen mit dem Keto-chlorid des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons. (Mitbearbeitet von W. Heitz.) *p*-Anisylimin des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ONCl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH : CH·C( : N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> )·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. Aus dem Keto-chlorid des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons mit *p*-Anisidin. Gelbe Krystalle aus Essigester. F. 173,5°. Gelb in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. — Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ONCl<sub>2</sub>, HCl. Gelbe Flocken. F. 166°. Liefert mit HCl ein rotgelbes Polyhydrochlorid. — Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ONCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Rotgelbe Nadelchen. F. 151 bis 151,5° unter Zers. — *p*-Anisidinadditionsprod., C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C( : N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> )·CH<sub>2</sub>·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> )·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Aus dem vorstehenden *p*-Anisylimin mit *p*-Anisidin in Bzl. Weiße Blättchen aus A. F. 122,5°. Auch das gelbe Tolylimin des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons (STRAUS, ACKERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 596; C. 1910. I. 1141) lieferte mit *p*-Toluidin ein analoges *p*-Toluidinadditionsprod., C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C( : N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> )·CH<sub>2</sub>·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> )·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Blättchen aus Methylalkohol. F. 124,5—125,5°. Das weiße Tolylimin des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons (l. c.) liefert mit *p*-Toluidin kein Additionsprod. — Additionsprod. von *p*-Toluidin an das *p*-Anisylimin des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons, C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C( : N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> )·CH<sub>2</sub>·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> )·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl oder Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C( : N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub> )·CH<sub>2</sub>·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub> )·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl. Entsteht sowohl aus dem vorher beschriebenen *p*-Anisylimin mit *p*-Toluidin als auch aus dem „gelben Tolylimin“ mit *p*-Anisidin. Blättchen aus Methylalkohol. F. 128°. (LIEBIGS Ann. 393. 235—337. 5/11. [17/8.] 1912. Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

D. Vorländer und G. A. Meyer, Überführung des Dibenzalacetons in α,α'-Diphenylpyron. Kocht man Dibenzalacetontetrabromid mit alkoh. KOH, so erhält man ein rotbraunes bis dunkelrotes, sehr zähes Öl, das sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit blutroter Farbe löst. In ihm liegt wahrscheinlich der Diäthylester eines Ketodi-

enols,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ , vor. Beim Kochen des Öls mit rauchender HCl oder beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade entsteht das  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpyron (siehe Formel). Nadeln aus verd. A., F. 139–140°; die farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert violett.

Die von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3731. 3735; C. 91. I. 315) beobachtete Schmelzpunktsanomalie (Sintern bei 128°, Schm. bei 130°) beruht auf Verunreinigungen, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. + W. entfernen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3355–58. 7/12. [19/11.] 1912. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

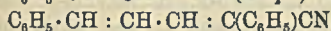
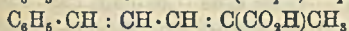
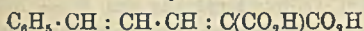
Hans Stobbe, *Lichtreaktionen des Cinnamalbenzylcyanids, der  $\alpha$ -Phenylcinnamalelessigsäure und der beiden Cinnamalessigsäuren*. Das dunkelgelbe Cinnamalbenzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)CN$ , wird bei der Belichtung seiner Bzl.- oder Chlf.-Lsgg. zum großen Teil in ein Harz, daneben aber auch durch Photooxydation in Benzoesäure, sowie durch Photopolymerisation in ein farbloses Dimeres,  $C_{84}H_{26}N_2$ , verwandelt. Über die Konstitution dieser Verb. geben Oxydation und Bromierung Aufschluß. Bei vorsichtiger Einw. von  $KMnO_4$  in wss.-alkal. Methylacetatlg. wird das Dimere in Benzoylcyanid und  $\alpha$ -Truxillsäure (I.) gespalten, ein Vorgang, der nur durch die Formel II. zu deuten ist. Demnach erfolgt die Polymerisation durch Anlagerung zweier Moleküle des Monomeren, jedesmal unter Aufhebung der  $\gamma, \delta$ -Doppelbindung. Das dimere Photocyanid ist hiernach ein 1,3-Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di- $[\alpha$ thenyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyanid]. Mit Br verbindet es sich als Verb. mit nicht konjugierten Doppelbindungen glatt zu einem farblosen Tetrabromid (III.), im Gegensatz zu dem monomeren Cyanid, das seiner konjugierten Doppelbindungen wegen nur ein Dibromid liefert. Wahrscheinlich ist das farblose Dibromid nach  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(C_6H_5)CN$  oder  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CBr(C_6H_5)CN$  konstituiert. Durch Behandeln mit Zn und Eg. erhält man aus dem Dibromid das ursprüngliche gelbe Cinnamalbenzylcyanid zurück.

Wie in analogen Fällen, ist die Polymerisation des Cyanids mit sehr starker Bleichung verknüpft. Aus den im Original abgebildeten Absorptionskurven (Messungen von J. POGOSIANZ) ist zu ersehen, daß beide Cyanide im Ultraviolett selektiv absorbieren; die Absorptionsgrenze des dimeren Photocyanids ist durchweg um etwa 800 Schwingungszahlen nach dem Ultraviolett verschoben; es ist also viel lichtdurchlässiger als das monomere Cyanid. — Durch Erhitzen in einer Naphthalinschmelze wird das dimere Photocyanid glatt in das Monomere zurückverwandelt. Diese leichte Depolymerisation macht die Vierringformel des Dimeren etwas zweifelhaft. — Außer dem dimeren Photocyanid vom F. 197° existiert noch ein zweites, ebenfalls farbloses Dimeres vom F. 215°; bisher ist dieses jedoch nicht bei der Lichttrk. des Monomeren aufgetreten. Es bildet sich als Nebenprod. bei der Einw. von Br auf das dimere Photocyanid neben dessen Tetrabromid. Da es kein Br addiert und auch nicht so leicht zu depolymerisieren ist, muß ihm eine andere Konstitution zugeschrieben werden.

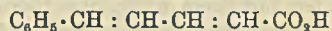
$\alpha$ -Phenylcinnamalelessigsäure, ihr Methyl ester u. ihr Na-Salz sind bei Abwesenheit von Sauerstoff lichtstabil, werden jedoch in Ggw. von Luft unter partieller Verharzung zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert. Die Geschwindigkeit der Rk. ist verschieden; das zwischen zwei Glasplatten gepreßte gelbe Pulver des Methyl esters ist schon nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Belichtung weiß, während die feste, hellgelbe S. viel langsamer, und das Na-Salz selbst nach zweimonatlicher Bestrahlung nur wenig verändert wird. — Nach RIBER entsteht durch Erhitzen der dimeren Cinnamalmalonsäure eine S.  $C_{22}H_{20}O_4$ , die ein Dimeres der Cinnamalelessigsäure ist. Es ist jedoch nicht gelungen, von den monomeren Cinnamalelessigsäuren durch Licht-

wrkg. zu dieser S. zu gelangen. Auch Verss., die polymere S. in eine der beiden monomeren Cinnamalessigsäuren überzuführen, waren erfolglos. Die RIBBERSche polymere S. ist demnach nicht ohne weiteres mit den so leicht entstehenden und spaltbaren Photodimeren der Cinnamalmalonsäure, des Cinnamaldibenzyleyanids etc. in Parallele zu setzen. Ähnlich wie die Cinnamalessigsäure verhalten sich deren Na-Salze und Methylester bei der Belichtung. Aus folgender Zusammenstellung ersieht man das Verhalten der Cinnamalverb. betreffs der beiden Lichtrkk., Oxydation und Polymerisation:

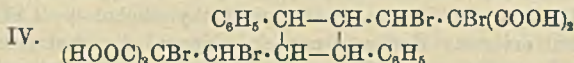
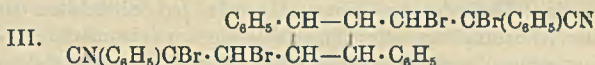
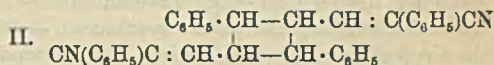
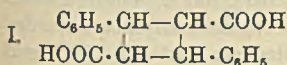
Leicht polymerisierbar, wenig photooxydabel.



Bisher nicht polymerisierbar, photooxydabel.



Die Photooxydationen treten in den Hintergrund, wenn die Cinnamalverb. zu Polymerisationen neigen, und umgekehrt. In den Verschiedenheiten der Lichtabsorption (Kurventafel im Original) ist wohl nicht der alleinige Grund für die sehr abweichende Befähigung zur Polymerisation zu suchen. Die beiden stereoisomeren Cinnamalessigsäuren verhalten sich insofern anders als die übrigen untersuchten Verb., als sie farblose Lsgg. bilden u. daher nur die ultravioletten Strahlen absorbieren. Es mußte daher in Quarzgefäßen belichtet werden oder in Glasgefäßen unter Zusatz des sensibilisierenden Jods.



Experimentelles nach Verss. von N. Barbaschinow. Die gelbe Bzl.-Lsg. des Cinnamalbenzyleyanids wurde im Frühjahr 2½ Monate lang in mehreren 50 ccm langen, 2 cm weiten Glasröhren unter Zusatz von Jod (1,5% des angewandten Cyanids) bei Ggw. von Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt. Allmählich hellten sich die Fll. mehr oder weniger auf; ihre Verdampfungsrückstände sind braune Harze, deren sd., alkoh. Lsgg. beim Erkalten das weiße, dimere Cinnamalbenzyleyanid, 1,3-Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di-[äthenyl-β-phenyl-β-cyanamid] ausscheiden. In gesättigter Chlf.-Lsg. verläuft die Rk. ähnlich, aber unter stärkerer Harzbildung; verringert werden kann die Harzbildung beim Arbeiten in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre oder in jodfreier Lsg. Das Dimere schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. und aus Chlf. + PAe. bei 197°; ll. in Chlf., wl. in A., Ä. und Eg. Durch 1-stdg. Erhitzen des Dimeren in Naphthalinlsg. auf 200° entsteht eine gelbe Schmelze, aus der nach Sublimation des Naphthalins das gelbe, bei 118° schm. monomere Cyanid hinterbleibt. Behandelt man letzteres in der Kälte mit KMnO<sub>4</sub>, Soda, Methylacetat und W., so entsteht Benzaldehyd, Benzoylcyanid und Benzoesäure. Tieferegehende Oxydation erfolgt durch Chrom- oder Übermangansäure in essigsaurer Lsg. — Das photodimere Cinnamalbenzyleyanid (F. 197°) liefert mit KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methylacetat und W. α-Truxillsäure (F. 276°) und Benzoylcyanid.

Gibt man zur Chlf.-Lsg. des monomeren Cinnamalbenzyleyanids Brom, so erfolgt die Entfärbung anfangs rasch, besonders bei Belichtung; HBr tritt nicht auf.

Es wird das Dibromid  $C_{17}H_{13}NBr_2$  gebildet; weiße Nadeln aus A.; F. 118°; wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. Ausbeute fast quantitativ. Auf Zusatz von Br zur Chlf.-Lsg. des Dibromids erfolgt im Dunkeln keine Rk., im Lichte beginnt sofort die B. von HBr. — Zn in Eg. bewirkt aus dem Dibromid Rückbildung des gelben Cinnamalbenzylcyanids. — Aus einer Chlf.-Lsg. des photodimeren Cyanids u. Brom scheidet sich beim Belichten unter baldiger Aufhellung allmählich das Tetrabromid des 1,3-Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di-[äthenyl-β-phenyl-β-cyanids],  $C_{24}H_{20}N_2Br_4$ , ab; F. 276°. — Aus der Mutterlauge erhält man einen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Chlf. + PÄe. ein zweites dimeres Cyanid vom F. 215° liefert; farblos; wl. in Bzl. und A. Indifferent gegen Brom. — Monomere Cinnamalmalonsäure liefert mit Brom u. W. das Dibromid  $C_{12}H_{10}O_4Br_2$ ; Krystalle aus Ä. + Bzl.; F. 180°; ll. in A. u. Ä., wl. in Bzl. — In analoger Weise erhält man aus der photodimeren Cinnamalmalonsäure (1,3-Diphenyl-R-tetramethylen-2,4-di-[äthenyl-β,β'-dicarbonsäure]) das Tetrabromid  $C_{24}H_{10}O_8Br_4$ ; farblos; läßt sich seiner großen Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisieren; zers. sich etwas oberhalb 100°. Ist jedenfalls identisch mit dem Prod. von KOHLER (Amer. Chem. Journ. 28. 233). — Wird eine gesättigte Chlf.-Lsg. von α-Phenylcinnamalessigsäure + 3% Jod bei Ggw. von Luft in Glasröhren belichtet, so bleibt die Farbe unverändert; es lassen sich Benzaldehyd und Benzoesäure isolieren. Bei Belichtung in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bleibt die S. unverändert. — Der Methylester (F. 83°) wird zur Bestrahlung als gelbes Pulver zwischen zwei Glasplatten gepreßt. Er wird unter starker B. von Benzaldehyd nach einer halben Stde. entfärbt und zerfließt nach einigen Tagen. Wird die Belichtung in mit CO<sub>2</sub> gefüllten Röhren ausgeführt, so bleibt sowohl der feste Ester, als auch dessen Chlf.-Lsg. unverändert. — Das Na-Salz der S. bleibt bei der Sonnenbestrahlung fast ganz unverändert. — Die beiden Cinnamalessigsäuren wurden als Krystallpulver, in wss. Suspension mit und ohne Jodzusatz bestrahlt. Während sonst meist keine Veränderung eintrat, wurde bei Siedehitze im Sonnenlicht (3 Wochen) die Allozimtsäure zur Cinnamalessigsäure isomerisiert. — Methylester der Cinnamalessigsäure, nach HINRICHSSEN; F. 71°. — Methylester der allo-Cinnamalessigsäure,  $C_{12}H_{12}O_2$ , durch Kochen der S. mit Methylalkohol + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Öl, das bei -80° noch nicht erstarrt. Erstarrt, mit einer Spur Jod versetzt, bei zweitägiger Belichtung zu dem Ester der Cinnamalessigsäure. Wird letztere bei Ggw. von Luft belichtet, so zerfließt er unter Abspaltung von Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3396—3408. 7/12. [9/11.] 1912.)

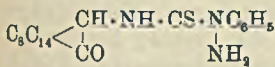
Jost.

**M. Padoa und G. Rotondi**, *Ein besonderer Fall von Racemie*. Bei seinen Betrachtungen über die heterogenen Gleichgewichte opt.-akt. Körper hat ROOZBOOM den Fall der Dimorphie der aktiven Verbb. nicht in Betracht gezogen. Ein solcher Fall tritt beim Bromcampher auf, der eine labile Modifikation vom F. 45° und eine stabile vom F. 75° besitzt. Setzt man wachsende Mengen l-Bromcampher zu reinem d-Bromcampher (oder aus Symmetriegründen auch umgekehrt), so nähern sich die FF. der labilen und stabilen Form einander, bis etwa bei einem Gehalt von 42% l-Bromcampher die Stabilitätsverhältnisse sich umkehren. So wandelt sich z. B. das äquimolekulare Gemisch bei 44° in die bei den reinen Substanzen instabilen Modifikationen um, die dann bei 50,5° schmelzen. Die Messungen der Schmelz- und Umwandlungspunkte gestatten, die Schmelzpunktskurven der beiden Modifikationen zu konstruieren, sowie die Umwandlungskurve. Alle drei sind hier, wo es sich um eine Mischung von Antipoden handelt, natürlich symmetrisch. Doch gestatten sie nicht, für sich allein die Frage nach der Existenz von Mischkrystallen der stabilen Modifikationen zu entscheiden. Hierzu ist eine Unters. der Zus. der festen Phasen erforderlich, die sich längs der Gefrierkurven abscheiden. Diese wird nach einer Methode von VAN BIJLEBT ausgeführt, indem man eine kleine

Menge Krystalle von der Schmelze abtrennt und die Quantität der Mutterlauge mit Hilfe eines dritten, leicht bestimmbar, als Verunreinigung hinzugefügten Körpers ermittelt. Als solcher diene Jod, das, wie besondere Messungen zeigen, mit Bromcampher keine festen Lsgg. gibt. Das gesamte Verhalten einer geschmolzenen Mischung von d- und l-Bromcampher läßt sich nun beschreiben. Für Mischungen mit mehr als etwa 58%, d-Bromcampher, bezw. 58% l-Bromcampher hat man zunächst einen Erstarrungspunkt, bei dem sich reines Lösungsmittel abscheidet. Bei weiterer Abkühlung gelangt man auch für beliebige Mischungen dieses Gebietes zu den erwähnten Grenzkonzentrationen, jenseits deren die sonst instabilen Formen vom F. 45° erscheinen. Für diese existiert eine Grenze, oberhalb deren sie als Racemverb., unterhalb deren dagegen sie als Konglomerate der d- und l-Form erscheinen. Das Existenzgebiet der Racemverb. der Formen vom F. 45° reicht von 44—50,5°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 626—31. 3/11. 1912. Bologna. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.)

BYK.

Emil Hatschek, *Die Gele des Camphorylphenylthiosemicarbazids mit einigen Bemerkungen über Gelstruktur. Das Camphorylphenylthiosemicarbazid* (vgl. nebenstehende Formel; FORSTER, JACKSON, Proceedings Chem. Soc. 23. 242; Journ. Chem. Soc. London 91. 1888; C. 1908. I. 258), F. 183°, ist ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, weiß mit einem ganz schwach rötlichen Stich; es ist zll. in k. Aceton, swl. in A. und anderen organischen Lösungsmitteln, zll. in sd. absol. A. u. in Toluol bei 100°. Die Lsgg. zeigen beim Erkalten eigenartige Erscheinungen. — Alkoh. Lösungen u. Gele. Löst man in sd. A. zu 2%ig. Lsg. u. läßt langsam erkalten, so ist keinerlei Gelbildung zu beobachten; beim raschen Abkühlen (besonders wenn die Maximaltemp. 18° nicht übersteigt) erstarrt die M. zu einem glasklaren, bläulich gefärbten Gel. Läßt man das Gel. bei Zimmertemp. stehen, so bilden sich Krystalle — Zwillinge oder kompliziertere Gruppen, Büschel, Stachelkugeln — ohne Krystallanzohel, die in der obenstehenden klaren Fl. vollständig zu Boden sinken. Bei zunehmendem Gehalt an Substanz werden die Gele immer unbeständiger, bis bei etwa 5% eine obere Grenze erreicht ist, bei welcher das Gel nur ein ganz vorübergehendes Zwischenstadium bildet. Die Alkoholgele sind ziemlich elastisch; das 2%ig. Gel schm. bereits bei 35—40°. — Toluolgele. Hier findet im Gegensatz zum Verhalten in alkoh. Lsg. bei einem Gehalt von mehr als 1,5% immer Gelbildung statt, ob die Abkühlung rasch oder allmählich erfolgt. Auch diese Gele sind ziemlich elastisch; im offenen Reagensglas trocknet das Gel ziemlich rasch aus, wobei sich die beim Eintrocknen von Kieselsäuregelen charakteristischen, muscheligen Schrumpfungsfächen entwickeln. Bei wachsendem Gehalt an Substanz zeigen auch diese Gele Unbeständigkeits-, bezw. Übersättigungseigenschaften, unterscheiden sich aber von den Gelen der alkoh. Lsgg. durch eine sphärische Form der ausgeschiedenen Substanz und hauptsächlich dadurch, daß bei ihnen der Zerfall nicht wie bei den Alkoholgelen zur vollständigen Absonderung der Substanz und zum Zerfließen des Gels fortschreitet. Der Maximalgehalt an Substanz bei den stabilen Toluolgelen ist ca. 2,5%; Gele mit weniger als 2,5% halten sich bei Zimmertemp. wochenlang. Der Austritt von Fl. aus den Gelen beim Stehen vollzieht sich beim 2,5%ig. Toluogel ohne Krystallausscheidung. Auch sind die Toluolgele in der Kälte wesentlich beständiger, als die Alkoholgele. — Das indirekte Verf. der Gelbildung nach FORSTER u. JACKSON (Auflösen der Substanz in einer kleinen Menge h. A. und Vermischen der Lsg. mit überschüssigem Petroleum) läßt selbst beim Gehalt von 1 : 400 noch eine merkbare Gelbildung konstatieren. Der Zerfall dieses Gels erfolgt ähnlich wie beim Alkoholgel, dagegen ist das Petroleumalkoholgel bei niedriger Temp. stabil.



Der Vf. diskutiert zum Schluß im Zusammenhang mit dem Verhalten der untersuchten Substanz, wie die B. eines zusammenhängenden Gels zustandekommt. Bei den Alkoholgelen wäre demnach die *Gelbildung* auf die plötzliche Abscheidung einer sehr hochdispersen festen Phase aus der übersättigten Lsg. in krystallinischem Zustande und ohne Krystallalkohol zurückzuführen. Für die Beurteilung der *Gelstruktur* fällt in Betracht, daß Zwillingsbildung möglich sein muß, u. zwar derart, daß die Achsen der die Zwillinge bildenden Krystalle mit den Kanten des Polyedernetzes zusammenfallen. Der Vf. zieht dafür das Rhomboedernetz heran. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 158—65. Oktober [18/9.] 1912. London.)

BLOCH.

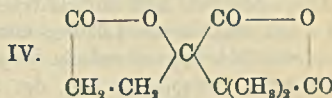
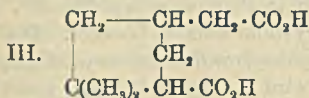
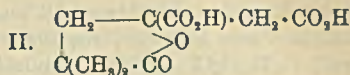
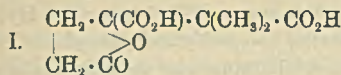
Walter Hamis Glover und Thomas Martin Lowry, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil XIII. *Camphercarbonsäureamid und Camphercarbonsäurepiperidid. Eine Erklärung der Barlow- und Popeschen Hypothese*. (Teil XII: Journ. Chem. Soc. London 97. 2634; C. 1911. I. 607.) *Camphercarbonsäureester* konnten nicht krystallisiert erhalten werden, weil sie wahrscheinlich als Analoge des Acetessigesters als Gemische isomerer Formen vorlagen; hiermit würde es auch zusammenhängen, daß beim Auflösen nur geringe Drehungsänderungen eintreten, wenn nämlich die beiden Gleichgewichte sehr nahe beieinander liegen. Beim Methyl-ester läßt sich durch Dest. eine geringe Verschiebung der Drehung hervorrufen, die dann nur sehr langsam wieder zurückgeht. — *Camphercarbonsäureamid*,  $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot NH_2$ , aus dem Methyl-ester und konz.  $NH_3$  bei mehrstündigem Schütteln und darauf folgendem 7-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$ , monosymmetrische ( $a : b : c = 1,4736 : 1 : 1,7683$ ;  $\alpha = 61^\circ 2'$ ) Krystalle aus Essigester, F. ca.  $120^\circ$ ; F. hängt von der Art des Krystallisierens und Erhitzens ab, da isomere Formen entstehen; bei  $96-97^\circ$  scheint die Gleichgewichtstemp. zu liegen; die aus Essigester erhaltenen Krystalle sind fast inaktiv:  $[\alpha]_{5461} = -0,2^\circ$  in A., die Drehung ändert sich aber bis zu  $[\alpha]_{5461} = +100^\circ$  in A.; l. in h. W., organischen Fl.;  $FeCl_3$  färbt die wss. Lsg. blau, das in Grün übergeht. —  *$\alpha, \alpha'$ -Bromcamphercarbonsäureamid*,  $C_{11}H_{15}O_2NBr$ ; aus dem Camphercarbonsäureamid in Eg. und Brom, farblose Nadeln aus A., F.  $114^\circ$ ,  $[\alpha]_{5893} = +38,4^\circ$  (5 g in 100 ccm alkoh. Lsg.), keine Mutarotation; gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung. — Camphercarbonamid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Acetylderivat, Nadeln aus A., F.  $124^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461} = -0,5^\circ$  ( $c = 2$  in A.), keine Mutarotation, keine Färbung mit  $FeCl_3$ .

*Camphercarbonsäurepiperidid*,  $C_{16}H_{25}O_2N$ , aus Camphercarbonsäuremethylester bei 5-stdg. Erhitzen mit Piperidin, rhombisch hemiedrische ( $a : b : c = 1,5032 : 1 : 2,4320$ ) Krystalle aus Essigester, F.  $104^\circ$ , bei sehr langsamem Erhitzen kann F. bis  $98^\circ$  sinken,  $[\alpha]_{5461} = +24,9^\circ$  in Bzl.,  $= +111^\circ$  in A.; gibt mit  $FeCl_3$  eine blaugrüne Färbung. — *Bromcamphercarbonsäurepiperidid*,  $C_{16}H_{21}O_2NBr$ , Nadeln aus A., F.  $132^\circ$ ,  $[\alpha]_{5893} = -71,2^\circ$  in A. — Die Unters. der morphotropischen Beziehungen zwischen dem Piperidid, Amid und  $\alpha$ -Benzoylcampher, dem *Camphersäureanhydrid* und der *Verb. der Camphersäure mit Aceton* erbringt eine neue Erklärung der BARLOW-POPEschen Hypothese. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1902—12. Oktober 1912. London. 130, Horseferry Road.)

FRANZ.

Walter Norman Haworth und Albert Theodore King, *Die Konstitution des Camphens*. Teil I. *Die Struktur der Camphensäure*. Der bei Einw. von  $HNO_3$  auf Dehydrocamphensäure entstehenden *Verb.*  $C_9H_{12}O_6$  hat ASCHAN (LIEBIGS Ann. 375. 336; C. 1910. II. 1535) die Konstitution I. zugeschrieben. Durch Kondensation von  $\alpha$ -Ketoglutarsäureäthylester mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester wurde nun ein Oxyssäureester,  $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , erhalten, der bei der Hydrolyse die Lactonsäure I. liefern sollte. Die so erhaltene Verbindung  $C_9H_{12}O_6$  ist nun sicher von ASCHANS verschieden. Letztere muß daher eine andere

Konstitution haben, als welche Formel II. allein in Frage kommt, da die S. mit den beiden  $\text{CH}_3$  in der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe ebenfalls bekannt (PERKIN, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 79. 764; C. 1901. II. 109) ist. Sollte dieser Schluß durch die Synthese bestätigt werden, so müßte die *Camphensäure* die Formel III. haben. Die Umwandlung des Camphens in Camphensäure kann jedoch von tiefgreifenden Umlagerungen begleitet sein.



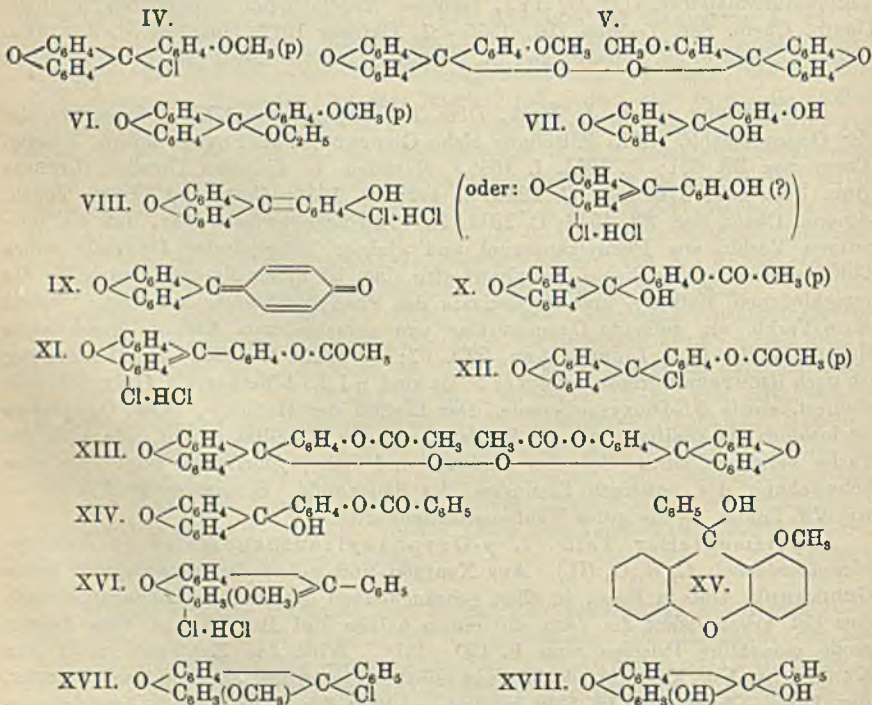
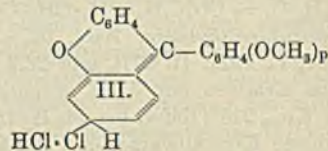
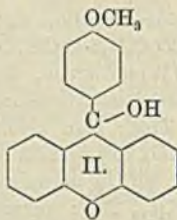
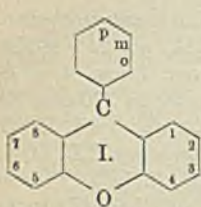
Experimentelles.  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -dimethylbutan- $\alpha, \beta, \delta$ -tricarbonsäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_7 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus 24 g  $\alpha$ -Keto-glutarsäureäthylester, Kp.<sub>30</sub> 165–168° (WISLICENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1564; C. 1911. II. 271), und 23,2 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester in 200 cem Bzl. beim Erhitzen mit 7,8 g granuliertem Zink; man zers. mit Eis und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Öl, Kp.<sub>30</sub> 215°; liefert bei der Hydrolyse mit 15%ig. HCl die *Lactonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$  (I.), farblose Krystallwarzen aus Ä., F. 159°, sl. in organischen Fl., ll. in k. Wasser;  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ , wl. in W.; Äthylester, Kp.<sub>35</sub> 202°; verwandelt sich bei 165° in das *Lactonsäureanhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$  (IV.), farblose Nadeln beim Sublimieren, F. 104° (Journ. Chem. Soc. London 101. 1975–81. Oktober 1912. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard. London. Royal College of Science.)

FRANZ.

M. Gomberg und C. J. West, *Über Triphenylmethyl*. XXI. *Chinocarbonsalze der Oxyxanthenole*. (XX. Mitteilung siehe GOMBERG, VAN SLYKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 531; C. 1911. I. 1585.) Nachdem in früheren Unters. (LIEBIGS Ann. 370. 142; 376. 183; C. 1910. I. 442; II. 1654; CONE und WEST, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1538; C. 1911. II. 1348) nachgewiesen war, daß die salzartigen Verbb. aus Phenylxanthenol und einiger halogenierter Derivate wahre Chinocarbonsalze und keine „Oxonium“-salze sind, ist dieser Nachweis auch für die verschiedenen Methoxy- und Oxyderivate des Phenylxanthenols notwendig, zumal diese Verbb. als gefärbte Oxoniumsalze von verschiedenen Autoren beschrieben sind (z. B. BAEYER, LIEBIGS Ann. 372. 97; C. 1910. I. 1522). Die Benennung ist nach RICHTERS Lexikon erfolgt (I.). Es sind p-1,2,3,4-Methoxy- u. Oxyxanthenole studiert, sowie 3,6-Dioxyxanthenole. Der Einfluß der Methoxy-, bzw. Oxygruppe ist insofern ein positiver, als die Basizität und die Stabilität erhöht, wie auch die Farbe verstärkt wird. Bei den Acetoxy- und Benzoxiderivaten zeigt sich eine Schwächung des positiven Einflusses des Sauerstoffs. Bromwasserstoff dient — wie Vf. fanden — als gutes Tautomerisationsmittel.

Experimenteller Teil. I. p-Oxyphenylxanthenolsalze (*p*-Methoxyphenylxanthenol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (II)). Aus Xanthon und p-Anisylmagnesiumjodid (nach GRIGNARD). Unl. in PAe., in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. Aus Bzl. kristallisiert die Verb. mit einem halben Mol. Bzl. Aus Ä. oder Aceton große monokline Prismen vom F. 120–121°. Wird das Xanthenol nicht aus KAHLBAUMSchem Xanthon, sondern aus selbst hergestelltem Xanthon (nach PERKIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 339) bereitet, so liegt der F. bei 155°. Diese letztere Modifikation kann leicht in die niedriger schmelzende umgewandelt werden, doch gelingt nicht die umgekehrte Umwandlung. Beide Formen ergeben die gleichen Chlorate und Perchlorate. Es scheint sich um eine Form von Dimorphismus zu

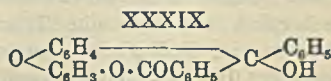
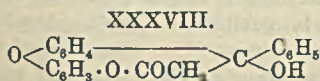
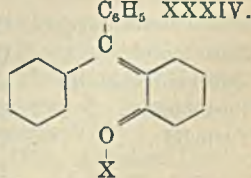
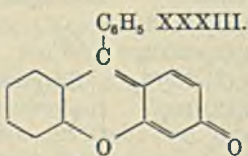
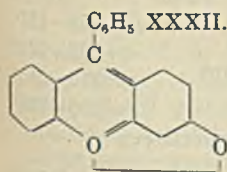
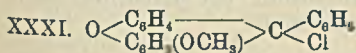
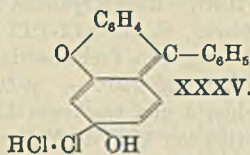
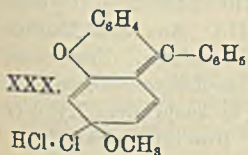
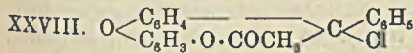
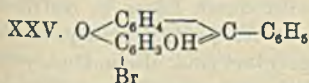
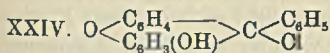
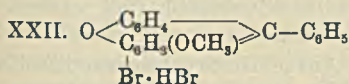
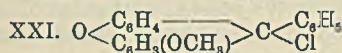
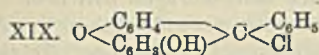
handeln. — *p*-Methoxyphenylchinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid,  $C_{20}H_{18}O_2Cl \cdot HCl$  (III.). Aus der in Bzl. gelösten vorstehenden Verb. und HCl, der Lsg. wird etwas  $CH_3COCl$  hinzugefügt. Die Verb. ist sehr hygroskopisch und wird am besten in einer Atmosphäre von trockenem HCl getrocknet. Dunkelrote Krystalle vom F. 110 bis  $115^\circ$  (unter Zers.). Beim Durchleiten von trockener Luft durch die Bzl.-Lsg. des Hydrochlorids bei  $40-50^\circ$  wird das Mol. HCl leicht abgespalten. Aus der farblosen Lsg. des Chlorids erhält man durch Einleiten von HCl wieder das Hydrochlorid in Form hellroter, rosettenartiger Krystalle. — *p*-Methoxyphenylxanthenolchlorid,  $C_{20}H_{15}O_2Cl =$  (IV.). Das reine Chlorid erhält man aus dem Hydrochlorid durch Abspalten von HCl mittels trockener Luft in PAe. vom Kp.  $70-80^\circ$ . Farblose, in allen organischen Lösungsmitteln ll. Krystalle vom F.  $95-96^\circ$ . Die Verb. ist außerordentlich hygroskopisch. — *p*-Methoxyphenylxanthenolperoxyd,  $C_{40}H_{30}O_8 =$  (V.). Die konz. benzolische Lsg. des Chlorids wird 3 Tage mit  $Ag_2O$  geschüttelt.



Aus Bzl. unter Hinzugabe von PAe. weißes, krystallinisches Pulver vom F.  $214^\circ$  (unter Zers.). Ll. in h. Bzl., Toluol, wl. in k. Bzl., Essigester und Eg., unl. in Ä., PAe. und Aceton. — *p*-Methoxyphenylxanthenoläthyläther,  $C_{22}H_{20}O_3 =$  (VI.). Aus dem



Chlorid und Natriumalkoholat oder dem Perchlorat und A., sowie auch aus dem Hydrochlorid des zugehörigen Xanthenolchlorids und absol. A. Aus A. weiße Krystalle vom F. 156—157°. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAE. I. — Der *Methyläther*,  $C_{21}H_{18}O_3$ , wird auf gleiche Weise hergestellt. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom F. 129—130°. — *Doppelsalze des Xanthenolchlorids*. *Eisenchloriddoppelsalz*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot FeCl_3$ . Aus dem Chlorid und  $FeCl_3$  in Essigester, aus Xanthenol in  $CH_3 \cdot COCl$  und  $FeCl_3$  in Eg., sowie aus einer essigsäuren Lsg. des Xanthenols, die mit HCl gesättigt ist, oder einer Lsg. des Hydrochlorids in Eg. und  $FeCl_3$  in Eg. Hellrote, flockige Krystalle. F. 198 bis 199°. — *Zinkchloriddoppelsalz*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot ZnCl_2$ . Analog hergestellt. Orangefarbene Krystalle vom F. 240—241°. — *Quecksilberchloriddoppelsalz*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot HgCl_2$ . Schöne, orangefarbene Krystalle, die bei 180° erweichen und bei 185—186° schmelzen.



— *Perbromid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot Br_2$ . Aus dem Chlorid und Brom in  $CS_2$ . Schöne, hellorangefarbene Krystalle vom F. 159—163°. — *Perjodid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot J_2$ . Dunkel-

braune Krystalle. — *p*-Methoxyphenylchinoxanthenolbromid, Hydrobromid (vgl. Formel III.),  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot HBr$ . Dunkelbraune Krystalle. Das eine Molekül  $HBr$  wird leicht durch trockene Luft abgespalten. — *p*-Methoxyphenylchinoxanthenolbromid,  $C_{20}H_{15}O_2Br$ . Farblose Krystalle. — *Doppelsalze des Xanthenolbromids*. Zinkbromiddoppelsalz,  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot ZnBr_2$ . Hellröthliche Krystalle vom F. 224 bis 225°. — Quecksilberbromiddoppelsalz,  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot HgBr_2$ . Rotes Salz vom F. 192—194°. — *Perbromid*,  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot Br_2$ . Hellrote Krystalle vom F. 174—175°. — *Perjodid*. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver. F. 187—189°. — *p*-Methoxyphenylxanthenolperchlorat,  $C_{20}H_{15}O_2 \cdot ClO_4$ . Aus 70%ig. Perchlorsäure u. dem Xanthenol in einer Lsg. von Bzl. und Aceton. Dunkelrote Krystalle, die einen grünlichen metallischen Glanz haben. Geschieht die Herst. in äth. Lsg., so fällt die Verb. in Form eines dunkelroten, fein zerteilten krystallinischen Pulvers nieder. F. 192 bis 193°. Die Verb. ist ziemlich stabil, erst nach einigen Tagen tritt beim Stehen mit W. Hydrolyse ein. Mit A. resultiert der entsprechende Äther. — *Sulfat*,  $C_{20}H_{15}O_2 \cdot HSO_4$ . Aus dem Xanthenol und  $H_2SO_4$  (konz.) in äth. Lsg. Dunkelrote Krystalle vom F. 117—118°. Bei Berührung mit W. oder A. tritt sofort Zers. ein. — *Phosphat*. Aus dem Xanthenol und 85%ig. Phosphorsäure. Große Klumpen roter Krystalle, die bei 115° erweichen und bei 124—125° schmelzen. Mit W. u. A. tritt Zers. ein. L. in h. Nitrobenzol, unl. in k. Nitrobenzol, Chlf., Aceton etc. Gleich dem Sulfat tritt leicht Krystallisation mit Säure ein.

*p*-Oxyphenylxanthenol,  $C_{19}H_{14}O_3$  = (VII.). Aus *p*-Methoxyphenylxanthenol nach BAEYER (LIEBIGS Ann. 372. 101; C. 1910. I. 1522) durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Antimontrichlorid. Die grün fluorescierende Lsg. wird mit Eiswasser zersetzt und bis zum Klarwerden mit konz.  $HCl$  versetzt, wobei das Xanthenol in Form eines dunkelroten Nd. ausfällt. Die Verb. wird durch Lösen in  $NaOH$  und Ausfällen mit verd. Essigsäure gereinigt u. dann aus Ä. + PAe. umkrystallisiert, es resultieren farblose Nadeln, die rosettenartig angeordnet sind. Beim Umkrystallisieren darf nicht in zu konz. Lsgg. erwärmt werden, da sonst Umwandlungen in das Chinon eintreten. F. unter Zers. bei 149—150°, es tritt Wasserabspaltung unter B. des Chinons ein. — *Perchlorat*,  $C_{19}H_{13}O_2 \cdot ClO_4$ . Rotes, krystallines Pulver, F. 255—256°. Sulfat,  $C_{19}H_{13}O_2 \cdot HSO_4$ . Rote Krystalle, F. 240—245°. — *p*-Oxyphenylchinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid,  $C_{19}H_{13}O_2Cl \cdot HCl$  (VIII.). Aus dem Xanthenol und  $HCl$  in Ä. Dunkelrote Platten von fuchsinartigem Aussehen. Erweichungspunkt bei 200°, F. zwischen 235 und 240°. — *p*-Oxyphenylchinoxanthenolchlorid,  $C_{19}H_{13}O_2Cl$ . Aus dem Hydrochlorid und trockener Luft in kochendem Xylol oder durch Erhitzen des Hydrochlorids bei 130° im Vakuum. Braunrotes Salz, unl. in Bzl., Ä.; wl. in Nitrobenzol und Chlf. In Nitrobenzol mit purpurroter Farbe l. F. 235—245° unter Abspaltung von  $HCl$ . *Doppelsalze*:

mit	Formel	Lösungsmittel	Farbe	F.
Eisenchlorid . . .	$C_{19}H_{13}O_2Cl_2 \cdot FeCl_3$	} Eg. } Ä. ester } Ä.	} rot	156—157°
Zinkchlorid . . .	$C_{19}H_{13}O_2Cl_2 \cdot ZnCl_2$			222—223°
Quecksilberchlorid . . .	$C_{19}H_{13}O_2Cl_2 \cdot HgCl_2$			215—216°
Perbromid . . . . .	$C_{19}H_{13}O_2Cl_2 \cdot Br_2$			230—235°
Perjodid . . . . .	$C_{19}H_{13}O_2Cl_2 \cdot J_2$			purpurfarben

Beim Behandeln mit molekularem Silber wird die rote Lsg. des Chlorids farblos, wahrscheinlich hat sich eine Triarylmethylverb. gebildet. — *p*-Oxyphenylchinoxanthenolbromid,  $C_{19}H_{13}O_2Br$ . Analog dem Chlorid herstellbar. Das Hydrobromid spaltet sofort  $HBr$  ab, und es resultiert stets das Bromid. Unl. in k. und kochendem Bzl., Toluol, Ä., Essigester etc.; l. in Chlf., Nitrobenzol; wl. in Eg. Durch W. tritt eine langsame Zers. ein, schneller mit Alkalien, sofort mit A. Unter Zers.

bei 258—260° schmelzend. — *Xanthylenchinomethan*,  $C_{19}H_{12}O_2$  = (IX.). Aus *p*-Oxyphenylxanthenol durch Erhitzen auf Temp. nahe dem F. Dieser Vorgang ist analog in der Triphenylmethanreihe der B. des Fuchsons (7,7-Diphenylchinomethans) und seiner Homologen, sowie in der Xanthenreihe der B. des Phenylfluorens und seiner Derivate (s. u.). Grün gefärbte Verb., ll. in Nitrobenzol und Chlf., unl. in allen anderen organ. Lösungsmitteln. Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren findet sich nicht. F. 287—288°. Die Unlöslichkeit spricht für ein polymerisiertes Prod. Nach BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 579; C. 1904. I. 1147) besitzen Chinoimine starke Tendenz zur Polymerisation. Beim Kochen mit 50%ig. Essigsäure wird das Oxyxanthenol wieder zurückgebildet. Beim Suspendieren in verd. alkoh. Alkalilsg. tritt zunächst Verschwinden der Färbung ein und sodann Lösung. Beim Ansäuern fällt das Oxyxanthenol aus. Beim Einleiten von HCl erhält man das Hydrochlorid des Oxyxanthenolchlorids vom F. 240°. Mit HBr erhält man das Bromid. Mit Essigsäureanhydrid resultiert das farblose *p*-Acetoxyphenylxanthenol. Mit Methylsulfat resultiert ein Additionsprod., aus welchem beim Zersetzen *p*-Anisylxanthenol resultiert. Beim Erhitzen mit  $PCl_5$  erhält man *p*-Chlorphenylxanthenolchlorid (GOMBERG, CONE, LIEBIGS Ann. 370. 174; C. 1909. I. 751). — *p*-Acetoxyphenylxanthenol,  $C_{21}H_{16}O_4$  = (X.). Durch Acetylieren des *p*-Oxyphenylxanthenols erhalten. Aus Ä. + PAe. farblose, lange, dünne Nadeln vom F. 145—146°. Es tritt keine B. eines Chinons wie bei der Oxyverb. ein. L. in allen organ. Lösungsmitteln, ausgenommen PAe. — *p*-Acetoxyphenylchinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid,  $C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot HCl$  = (XI.). Aus dem in PAe. suspendierten Xanthenol und gasförmiger HCl. Hellrote Krystalle, die bei 110° erweichen und unter Zers. bei 118—122° schmelzen. Es wird mit A., verd. Alkalien, W. oder Ä. leicht gespalten. — Mit trockener Luft erhält man das *p*-Acetoxyphenylxanthenolchlorid,  $C_{21}H_{15}O_3Cl$  = (XII.). In allen organ. Lösungsmitteln ll. — *p*-Acetoxyphenylxanthenolperoxyd,  $C_{42}H_{30}O_8$  = (XIII.). Aus dem Chlorid und molekularem Silber nach zweitägigem Schütteln. Die hellrote Lsg. des Triphenylmethylderivats wird an der Luft unter B. des Peroxyds entfärbt. Weißes, krystallinisches Prod., aus Bzl. + PAe. vom F. 211—212° (unter Zers.), bei 207° beginnt die Substanz zu erweichen. — *Doppelsalze und Perhalide des Chlorids:*

Name	Formel	Farbe	F.
Eisenchloriddoppelsalz . . . . .	$C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot FeCl_3$	orange gelb	182°
Zinkchloriddoppelsalz . . . . .	$C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot ZnCl_2$	gelb	194°
Zinnchloriddoppelsalz . . . . .	$C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot SnCl_4$	gelb	188°
Quecksilberchloriddoppelsalz . . . . .	$C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot HgCl$	gelb	215°
Perbromiddoppelsalz . . . . .	$C_{21}H_{15}O_3Cl \cdot Br_2$	orange	—

Das *Perchlorat*,  $C_{21}H_{15}O_5 \cdot ClO_4$ , bildet ein feines, gelbes, krystallinisches Pulver in Lsg. von Ä. + Aceton. Bei 150° tritt Erweichen ein, F. zwischen 175 u. 185°. — *p*-Benzoxyphenylxanthenol,  $C_{26}H_{18}O_4$  = (XIV.). *p*-Oxyphenylxanthenol wird in 5%ig. NaOH gelöst und benzoiliert. Farblose Krystalle vom F. 181—182°. Mit Ausnahme von PAe. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln l. — *p*-Benzoxyphenylchinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid,  $C_{26}H_{17}O_3Cl \cdot HCl$ . Aus dem Xanthenol und HCl. Die Verb. ist gelb, orangerot oder tief orangerot gefärbt, je nach der Geschwindigkeit der Ausfällung. Mit W., Alkalien, A. u. Ä. tritt Zers. ein. Bei 135° erweicht die Verb. und schmilzt unter Zers. bei 143—145°. — Mit trockener Luft erhält man das *p*-Benzoxyphenylxanthenolchlorid,  $C_{26}H_{17}O_3Cl$ . Farblose Krystalle vom F. 175—176°. Die Verb. ist äußerst hygroskopisch. — *Doppelsalz mit  $FeCl_3$* . F. 204—205°. — Das *Perchlorat* stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver

dar. F. 235—236°. — *p*-Benzoxyphenylxanthenolperoxyd,  $C_{22}H_{14}O_8$ . Aus Bzl. + PAe. F. 218—219° unter Zers.

II. Phenyl-1-oxyxanthenolsalze. 1-Methoxyxanthon wird nach ULLMANN und PAUCHAUD (LIEBIGS Ann. 350. 108; C. 1907. I. 172) hergestellt. Ausgehend vom 2,6-Dinitrotoluol, welches durch Reduktion mit  $H_2S$  und  $NH_3$  in das 2-Amino-6-nitrotoluol umgewandelt wird, gelangt man mittels der SANDMEYERSCHEN Rk. zum 2-Chlor-6-nitrotoluol. Durch nochmalige Reduktion mit  $Sn + HCl$  wird das 6-Amino-2-chlortoluol hergestellt, aus dem durch Diazotieren u. Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  2-Chlor-6-hydroxytoluol und mit Methylsulfat 2-Chlor-6-methoxytoluol resultierte. Durch Oxydation mit neutraler  $KMnO_4$  resultiert die 2-Chlor-6-methoxybenzoesäure, durch Kondensation mit Phenol nach ULLMANN (l. c.) entsteht der Methoxyphenyläther der Salicylsäure, aus dem durch Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  das 1-Methoxyxanthon aus Bzl. vom F. 138° erhalten wird. Die Hydroxy- u. Methoxyxanthone binden Halogenwasserstoffsäuren leichter als die einfachen Xanthone. Diese Additionsverb. sind ziemlich unstabil und müssen daher in Lsgg. von Bzl., Essigester oder Ä. hergestellt werden. Vff. haben die folgenden Doppelsalze des 1-Methoxyxanthons hergestellt:

Doppelsalz mit	Formel	Farbe	F.
Zinnchlorid . . . .	$(C_{14}H_{10}O_3)_2 \cdot SnCl_4$	} gelb	135—136°
Zinnbromid . . . .	$(C_{14}H_{10}O_3)_2 \cdot SnBr_4$		172—173°
Quecksilberchlorid . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HgCl_2$	} weiß	183—184°
Quecksilberbromid . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HgBr_2$		167—168°
Zinkchlorid . . . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot ZnCl_2$	} gelb	—
Zinkbromid . . . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot ZnBr_2$		—
Chlorwasserstoffsäure .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HCl$		110—115°

*Phenyl-1-methoxyxanthenol*,  $C_{20}H_{16}O_3$  = (XV.). Herstellbar aus 1-Methoxyxanthon in Bzl. und Phenylmagnesiumbromid in Ä. (abs.). Farblose, glänzende Nadeln (aus Bzl.). F. 162—163°. Ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. — *Perchlorat*,  $C_{20}H_{16}O_5 \cdot ClO_4$ . Dunkelrote Krystalle vom F. 225°. — *Phenyl-1-methoxychinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{16}O_2Cl \cdot HCl$  = (XVI.). Durch Einw. von  $HCl$  auf das Xanthenol in Bzl. (wenig Acetylchlorid wird zugefügt). Sehr hygroskopische Krystalle, die mit W., Alkalien, A. und Ä. leicht zersetzt werden. In Chlf. mit tieferer Farbe l. — Durch Behandeln mit trockener Luft im Vakuum entsteht *Phenyl-1-methoxyxanthenolchlorid*,  $C_{20}H_{16}O_2Cl$  = (XVII.). Farblose Krystalle vom F. 160—161°. Ll. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Doppelsalze erhält man mit  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$  und  $SnCl_2$ . — *Phenyl-1-methoxyxanthenolperoxyd*,  $C_{40}H_{32}O_6$ . Aus dem Chlorid durch Schütteln mit metallischem Ag in benzolischer Lsg. Aus Bzl. farblose Verb. F. 200—201°. — *Phenyl-1-oxyxanthenol*,  $C_{14}H_{14}O_3$  = (XVIII.). Aus dem Methoxyxanthenol beim Erwärmen mit  $AlCl_3$  in  $SbCl_5$ . Farblose Krystalle (aus Ä.). F. 148—150°. Die Schmelze ist blau gefärbt. — *Perchlorat*,  $C_{14}H_{14}O_5 \cdot ClO_4$ . Dunkelpurpurfarbene Krystalle vom F. 249—250°. — *Phenyl-1-oxyxanthenolchlorid*,  $C_{14}H_{14}O_2Cl$  = (XIX.). Aus dem Xanthenol u.  $HCl$  in äth. Lsg. Das Chlorid ist nicht in festem Zustande erhalten worden. Wird die benzolische Lsg. des farblosen Chlorids erwärmt, so tritt Zers. ein unter B. eines o-Chinoids, wobei die Lsg. eine blaue Färbung annimmt. — Doppelsalz mit  $FeCl_3$ . F. 146—147°; mit  $SnCl_4$ , F. 185°.

III. Phenyl-2-oxyxanthenolsalze. 2-Methoxyxanthon. Nach der allgemeinen Methode von ULLMANN herstellbar aus dem Monomethyläther des Hydrochinons u. dem K-Salz der o-Chlorbenzoesäure (vgl. ULLMANN u. ZLOKASOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2119; C. 1905. II. 245; und KIPPER, Ber. Dtsch. Chem.

Ges. 38. 2121; C. 1905. II. 246) oder nach BAEYER (l. c.) aus p-Methoxyphenylsalicylsäure herstellbar. Vff. haben die folgenden Doppelsalze hergestellt:

Doppelsalz mit	Formel	Farbe	F.
SnCl <sub>4</sub> . . . . .	(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·SnCl <sub>4</sub>	gelb	235—240°
SuBr <sub>4</sub> . . . . .	(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·SuBr <sub>4</sub>	gelb	199—200°
ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ·ZnCl <sub>2</sub>	gelb	244—245°
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ·HgCl <sub>2</sub>	weiß	200°
HgBr <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ·HgBr <sub>2</sub>	weiß	187—189°
HClO <sub>4</sub> . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ·HClO <sub>4</sub>	gelb	150—155°

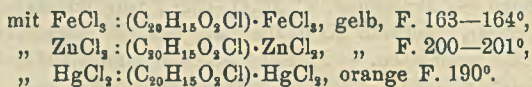
*Phenyl-2-methoxyxanthanolchlorid, Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl·HCl = (XX). Das Phenyl-2-methoxyxanthanol aus 2-Methoxyxanthon u. Phenylmagnesiumbromid ergibt in einer Lsg. von PAe. bei Gegenwart von wenig Acetylchlorid mit HCl das Hydrochlorid. Hellrote Krystalle. F. 140—144° (unter Zers.). Die Verb. beginnt bereits bei 110° zu erweichen. — Durch Abspaltung des Mol. HCl entsteht *Phenyl-2-methoxyxanthanolchlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl = (XXI). Farblose, äußerst hygroskopische Verb. — *Phenyl-2-methoxyxanthanolperoxyd*, C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>. Analog den früher genannten Peroxyden hergestellt. Farblose Krystalle. F. 198°. L. in Bzl. u. Toluol, fast unl. in Ä. oder PAe. *Doppelsalze und Perhalide des Chlorids*:

Mit	Formel	Farbe	F.
FeCl <sub>3</sub> . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl·FeCl <sub>3</sub>	hellrot	123—124°
ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl·ZnCl <sub>2</sub>	rote Platten	197—198°
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl·HgCl <sub>2</sub>	dunkelrote Platten	—
SnCl <sub>4</sub> . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl·SnCl <sub>4</sub>	hellrot	147—149°
Br <sub>2</sub> . . . . .	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Cl·Br <sub>2</sub>	rote Platten	—

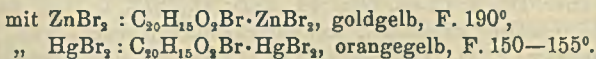
*Phenyl-2-methoxyxanthanolbromid, Hydrobromid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Br·HBr = (XXII). Aus dem Xanthanol und HBr. Tiefrote Krystalle, die bei 220° erweichen u. sich bei 223—224° zersetzen. A., Alkalien u. W. zersetzen die Verb. — Beim Behandeln mit trockner Luft wird das Mol. HBr abgespalten unter B. von *Phenyl-2-methoxyxanthanolbromid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Br. Farblose Krystalle. Mit Metallhaliden erhält man gefärbte Doppelsalze. — *Perchlorat*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>·ClO<sub>4</sub>, rote Krystalle. F. 193—194°. *Sulfat*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>·HSO<sub>4</sub>, hellrote Krystalle, die bei 85° erweichen und unscharf zwischen 110 u. 120° schmelzen. — *Phenyl-2-oxychinoxanthanolchlorid, Hydrochlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl·HCl = (XXIII). Phenyl-2-oxyxanthanol wird nach BAEYER (l. c.) durch Entmethylieren von Phenyl-2-methoxyxanthanol mit AlCl<sub>3</sub> hergestellt. Aus Ä., F. 170°. Das Hydrochlorid stellt ein dunkelrotes Pulver dar, welches bei 220° erweicht und bei 240° schmilzt. Durch Behandeln des Xanthanols (farblos) mit konz. HCl im Überschuß entsteht das gleiche Hydrochlorid, wodurch die Annahme KEHRMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3505; C. 1912. I. 145), daß die Hydrochloride „Oxoniumsalze“ darstellen, unwahrscheinlich gemacht wird. — *Phenyl-2-oxychinoxanthanolchlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl = (XXIV). Äußerst hygroskopische, farblose Krystalle. Mit Metallhaliden erhält man gefärbte Doppelsalze. — *Phenyl-2-oxychinoxanthanolbromid*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br = (XXV). Aus dem Xanthanol u. HBr. Kleine rote Platten, die bis 275° nicht schmelzen. L. in Eg., Chlf., Nitrobenzol u. kochendem Äthylbromid. Unl. in Ä., Bzl., Toluol, Essigester. Abs. A. u. Methylalkohol zersetzen die Verb. sofort. Aus dem Xanthanol u. konz. HBr in W. entsteht das Bromid ebenfalls. — *Perchlorat*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>. Feines rotes, kristallinisches Pulver. F. 260° — *Sulfat*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>·HSO<sub>4</sub>. Feine hellrote Krystalle, die bei 120° erweichen und bei 133—135° schmelzen. Leicht zersetzbar mit A., k. W. u. verd. Alkalien. — *Phenyl-2-acetoxyxanthanol*, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> = (XXVI). Durch Acetylieren des Phenyl-2-oxyxanthanols herstellbar. Aus Ä. + PAe. umkrystallisiert, farblose, kristal-

linische Masse. F. 151—152°. Sl. in Essigester und Ä., mit Ausnahme von PAE. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. — *Perchlorat*,  $C_{21}H_{15}O_8 \cdot ClO_4$ . Orangerot, F. 180—185°. — *Phenyl-2-acetoxychinoxanthanolchlorid*, *Hydrochlorid*,  $C_{21}H_{20}O_5Cl \cdot HCl = (XXVII)$ . Analog den früheren Hydrochloriden herstellbar. Hellorangefarbene Krystalle, die bei 110° zu erweichen beginnen u. bei 125—129° unter Zers. schmelzen. — Mit trockener Luft wird HCl unter B. des *Phenyl-2-acetoxyxanthanolchlorids* abgespalten,  $C_{21}H_{15}O_5Cl = (XXVIII)$ . Gegen Feuchtigkeit und saure Gase äußerst empfindliche Verb. Mit Metallhaliden erhält man gefärbte Doppelsalze. — *Phenyl-2-acetoxyxanthanolperoxyd*,  $C_{42}H_{30}O_8$ . Auf die übliche Weise herstellbar. Weißes krystallinisches Pulver. F. 128° unter Zers. — *Phenyl-2-benzoxyxanthanol*,  $C_{26}H_{18}O_4 = (XXIX)$ . Durch Benzoylieren des Phenyl-2-hydroxyxanthanols. Farblose Krystalle aus Bzl. + PAE. F. 205—206°. Wl. in k. Ä. und Bzl. l. in h. Bzl. und Essigester. Mit W. und verd. Alkalien tritt keine Hydrolyse ein. — *Perchlorat*,  $C_{26}H_{17}O_5 \cdot ClO_4$ . Gelbe Krystalle vom F. 210°. — *Phenyl-2-benzoxychinoxanthanolchlorid*, *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{17}O_5Cl \cdot HCl$ . Auf die übliche Weise herstellbar. Hellrote Krystalle. F. 147—148°. — Durch Abspaltung von HCl erhält man *Phenyl-2-benzoxyxanthanolchlorid*,  $C_{26}H_{17}O_5Cl$ . Farblose Krystalle. F. 190°. Gefärbte Doppelsalze werden auch in diesem Falle mit Metallhaliden erhalten. — *Phenyl-2-benzoxyxanthanolperoxyd*,  $C_{52}H_{34}O_8$ . Aus Bzl. F. 170° (unter Zers.).

IV. Phenyl-3-oxyxanthanolsalze. *3-Methoxyxanthon*. Aus 3-Methoxyphenylsalicylsäure [aus o-Chlorbenzoesäure u. Resorcinmonomethyläther nach ULLMANN (l. c.)]. Es wird sehr wenig 3-Oxyxanthon als Nebenprodukt gebildet, nach BAEYER (l. c.) soll ein Drittel der Oxyverb. gebildet werden. Doppelsalze mit Metallhaliden und SS. werden auch in diesem Falle erhalten. Farblose Krystalle. F. 125°. Perchlorat,  $C_{20}H_{14}O \cdot ClO_4$ : gelb, F. 215—217. *Phenyl-3-methoxychinoxanthanolchlorid*, *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot HCl = (XXX)$ . Aus Phenyl-3-methoxyxanthon [nach BAEYER (l. c.) aus 3-Methoxyxanthon und Phenylmagnesiumbromid herstellbar. Orangegelbe Nadeln, F. 125—126°]. — *Phenyl-3-methoxyxanthanolchlorid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl = (XXXI)$ . Aus dem Hydrochlorid durch Behandeln mit trockener Luft. Das farblose Chlorid gibt gefärbte Doppelsalze:



*Phenyl-3-methoxychinoxanthanolbromid*, *Hydrobromid*,  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot HBr$ . Orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 110° dunkel wird und bei 112—115° unter Zers. schmilzt. — Das freie *Bromid* ist nicht isoliert, aber einige Doppelsalze sind hergestellt:



*Phenyl-3-oxyxanthanol* existiert nicht, es wird unter Wasseraustritt *Phenylfluoron* gebildet. KEHRMANN (LIEBIGS Ann. 372. 287; C. 1910. I. 1326) schreibt der Verb. eine o-chinoide Struktur (XXXII.) zu, gemäß der Analogie mit den Rosaminen und Aposafraon. KROPP und DECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 578; C. 1909. I. 1712) schreiben dagegen der Verb. eine p-chinoide Struktur (XXXIII.) zu, wie auch BAEYER (l. c.) u. PAPE u. HOWARD (J. Chem. Soc. London 97. 1023; 99. 545; C. 1910. II. 227; 1911. I. 1421). Alle schreiben den Salzen eine „Oxonium“-Struktur (XXXIV.) zu. Die Vf. schreiben im Gegensatz hierzu auch den Salzen eine chinoide Struktur zu. Das Fluoron wird nach BAEYER (l. c.) aus dem entsprechenden Methoxyxanthanol hergestellt. Aus Bzl. gelbrote Blätter, die bei 207° zu einer

dunkelroten Fl. schmelzen. Perchlorat,  $C_{19}H_{13}O_3 \cdot ClO_4$ , kleine gelbe Krystalle, F. 250°, Sulfat,  $C_{19}H_{13}O_3 \cdot HSO_4$ , kleine goldgelbe Krystalle, F. 201—202°.

Leicht hydrolysierbar mit W. und A. — *Phenyl-3-oxychinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{13}O_2Cl \cdot HCl = (XXXV)$ . Analog den anderen Hydrochloriden aus Phenylfluoron herstellbar. Kleine gelbe Krystalle. — *Phenyl-3-oxychinoxanthenolchlorid*,  $C_{19}H_{13}O_2Cl$ . Orangegelbe Masse. Beim Erhitzen des Chlorids in Bzl. wird das Phenylfluoron gebildet. Dies Verhalten ähnelt dem des 2,4-Diphenyl-7-oxypyranol (GOMBERG, CONE, WINTER, LIEBIGS Ann. 370. 199; C. 1910. I. 442). Das Chlorid löst sich l. in Chlf. (rein gelbe Lsg.); Nitrobenzol, Eg., h. Äthylbromid. Unl. in Bzl., Ä. und Essigester. L. in abs. Methyl- und Äthylalkohol ohne Zers. F. 198—200°. — Das Verhalten des Chlorids gegen molekulares Ag ähnelt ganz dem der Pyranole, auch in diesem Falle wird wieder ein Chinon, das Phenylfluoron gebildet. — *Phenyl-3-oxychinoxanthenolbromid*,  $C_{19}H_{13}O_2Br$ . Aus dem Fluoron und HBr. Orangefarbene Nadeln. F. 238—240°. A. zersetzt die Verb., desgl. W. und Alkalien. Eine B. des Hydrobromids findet nicht statt.

V. Phenyl-4-oxychinoxanthenolsalze. — *4-Methoxyxanthon*. Aus o-Chlorbenzolsäure u. Guajacol nach ULLMANN (l. c.) herstellbar. F. 173—174°. Doppelsalze mit:

$SnBr_4$	. . .	$(C_{14}H_{10}O_3)_2 \cdot SnBr_4$	(in Bzl.)	} gelb	F. 125—135°
$SnCl_4$	. . .	$(C_{14}H_{10}O_3)_2 \cdot SnCl_4$	(in Bzl.)		F. 187—188°
$HgCl_2$	. . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HgCl_2$	(in Essigester)	weiß	F. 204—205°
$HClO_4$	. . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HClO_4$	(in Nitrobenzol)	} gelb	F. 160°
HBr	. . .	$C_{14}H_{10}O_3 \cdot HBr$	—		

*Phenyl-4-methoxyxanthenolchlorid, Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl \cdot HCl = (XXXVI)$ . Phenyl-4-methoxyxanthenol wird nach BAEYER (l. c.) aus 4-Methoxyxanthon und Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Aus Ä. oder Bzl. F. 172°. Das Hydrochlorid wird auf die übliche Weise hergestellt. Dunkelrote Nadeln mit purpurnem Schimmer. Die Verb. beginnt bei 125° zu erweichen und schmilzt bei 144—145°. — Mittels trockener Luft gelingt die Abspaltung von HCl unter B. von *Phenyl-4-methoxyxanthenolchlorid*,  $C_{20}H_{15}O_2Cl = (XXXVII)$ . Farblose Krystalle vom F. 237—238°. — *Doppelsalze* mit  $FeCl_3$ , dunkelrot, F. 147—148°, mit  $HgCl_2$ , dunkelrot, F. 205—207°, mit  $ZnCl_2$ , rot, F. 240—241°. — *Phenyl-4-methoxyxanthenolperoxyd*,  $C_{40}H_{30}O_6$ . Auf die übliche Weise herstellbar. Aus Bzl. + PAe. Farblose Krystalle, die bei 202° unter Zers. schmelzen. — *Phenyl-4-methoxyxanthenolbromid, Hydrobromid*,  $C_{20}H_{15}O_2Br \cdot HBr$ . Aus dem Xanthon und HBr. Dunkelrote Krystalle, die bei 175° zu erweichen beginnen und bei 260° nicht völlig geschmolzen sind. — Durch Abspaltung von KBr resultiert *Phenyl-4-methoxyxanthenolbromid*, das nicht isoliert ist, sondern von dem nur einige Doppelsalze hergestellt sind. Mit  $ZnBr_2$ , dunkelpurpurfarben, F. 234—235°; mit  $HgBr_2$ , braunrot, F. 223°; mit  $Br_2$ , dunkelrot, F. 188—189°. — *Phenyl-4-oxychinoxanthenolchlorid, Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{13}O_2Cl \cdot HCl$ . Phenyl-4-oxychinoxanthenol wird nach BAEYER (l. c.) hergestellt, das Hydrochlorid resultiert auf die übliche Weise. F. 161°, das Perchlorat dunkelrote Krystalle, schmilzt bei 248—249°. Der F. des dunkelroten Hydrochlorids liegt bei 210—211° (unter Zers.). — Durch Abspaltung von HCl resultiert *Phenyl-4-oxychinoxanthenolchlorid*,  $C_{19}H_{13}O_2Cl$ . F. 200—201°. Die Verb. zeigt die Charakteristika der Chinoidsalze: ist unl. in Bzl. u. Ä., l. in Chlf., Essigester oder Nitrobenzol. Beim Behandeln mit molekularem Ag tritt Farbumschlag von Tiefpurpur in Klarrot ein, wahrscheinlich wird eine Triarylverb. gebildet. — *Phenyl-4-oxychinoxanthenolbromid*,  $C_{19}H_{13}O_2Br$ . Dunkle, rötlichpurpurne Substanz, unl. in Ä. und Bzl., l. in Chlf., Nitrobenzol u. h. Äthylbromid. F. 261—262°. — *Phenyl-4-acetoxychinoxanthenol*,  $C_{21}H_{15}O_4$ . Durch Acetylieren des entsprechenden Oxyxanthenols erhalten. Farb-

lose, rosettenbildende Nadeln, F. 127—128°. L. in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Gegen W. stabil, mit verd. Alkalien tritt Hydrolyse ein. — *Perchlorat*,  $C_{21}H_{15}O_8ClO_4$ , orangefarbene Krystalle. F. 190°. — *Phenyl-4-acetoxychinoxanthenolchlorid*, *Hydrochlorid*,  $C_{21}H_{15}O_8Cl \cdot HCl$ . HCl wird leicht abgespalten schon bei Berührung mit Ä., ferner mit W., A. u. Alkalien. — Das durch Abspalten von HCl sich bildende *Phenyl-4-acetoxychinoxanthenolchlorid*,  $C_{21}H_{15}O_8Cl$ , bildet farblose Krystalle, die bei 130° erweichen und bei 134—135° schmelzen. Mit Ausnahme von PAe. in allen organischen Lösungsmitteln l. Mit Metallhaliden erhält man gefärbte Doppelsalze, z. B. mit  $FeCl_3$ , orangefarbene Krystalle vom F. 136—137° und mit  $ZnCl_2$ , gleichgefärbte Krystalle vom F. 160—165°. — Auf übliche Weise resultiert das *Phenyl-4-acetoxyxanthenolperoxyd*,  $C_{19}H_{13}O_8$ , farblose Krystalle aus Bzl. vom F. 145—146°. — Durch Benzoylieren des Oxyxanthenols resultiert das *Phenyl-4-benzoxoxyxanthenol*,  $C_{26}H_{18}O_4$  = (XXXIX.). L. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. In konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l. F. 113—115°. — *Perchlorat*,  $C_{18}H_{17}O_8ClO_4$ , gelbe Krystalle, F. 157—158°. — Auf übliche Weise resultiert das *Phenyl-4-benzoxoxychinoxanthenolchlorid*, *Hydrochlorid*,  $C_{26}H_{17}O_8Cl \cdot HCl$ . Gelbe Nadeln, F. 85—90° (unter Zers.). Mit A., W., Ä. u. verd. Alkalien tritt leicht Hydrolyse ein. — Durch Abspaltung von HCl erhält man das *Phenyl-4-benzoxoxyxanthenolchlorid*,  $C_{26}H_{17}O_8Cl$ . Farblose, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ll. Krystalle vom F. 111—112°. Das Chlorid ergibt orangefarbene Doppelsalze mit Metallhaliden.

VI. Phenyl-3,6-dioxyxanthenolsalze. *Phenyl-3-oxyfluoron* wird nach KEHRMANN und DENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3440; 42. 873; C. 1908. II. 1778; 1909. I. 1332) aus Resorcin und Benzotrichlorid hergestellt. Aus A., Bzl. oder Nitrobenzol. Ll. in A., Nitrobenzol u. Aceton, sl. in Ä. u. Chlf. In  $H_2SO_4$  (konz.) mit gelber Farbe l. Die zwei Oxygruppen begünstigen die Tautomerisation in die chinoide Form. — *Phenyl-3,6-dioxychinoxanthenolchlorid*,  $C_{19}H_{13}O_5 \cdot HCl$ . Die Verb. krystallisiert mit 1 Mol. A. oder Nitrobenzol. Die Substanz schmilzt bis 275° nicht. — *Phenyl-3-oxyfluoronhydrobromid*,  $C_{19}H_{13}O_5 \cdot HBr$ . Von GOMBERG u. CONE (LIEBIGS Ann. 376, 216; C. 1910. I. 1225) beschrieben. Citronengelbe Flocken. Aus Aceton hellbraunes Pulver. Ll. in Aceton, Chlf., Nitrobenzol u. Äthylbromid. A., W., verd. A. zersetzen die Verb. leicht. Es gelingt nicht, ein zweites Mol. HCl oder HBr zu addieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1529—69. November. [4/9.] 1912. Ann. Arbor. Michigan.)

STEINHORST.

P. J. Montagne und J. Moll van Charante, *Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone*. II. Mitteilung. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 327; C. 1908. II. 2012) wurde die Einw. alkoh. Kalis auf verschiedene Substitutionsprodd. des Benzophenons und Benzhydrols in der Weise studiert, daß man 5 g der zu untersuchenden Verb. in 50 ccm alkoh. KOH (10 g KOH in 50 ccm A.) löste und die Lag. 2 Tage lang am Rückflußkühler erhitzte. Dabei verwandelte sich 2-Chlorbenzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ , in 2-Chlorbenzhydrol,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot C_6H_4Cl$ ; gleichzeitig wurde eine geringe Menge Cl abgespalten, was durch Behandlung des Reaktionsprod. mit  $AgNO_3$  nachgewiesen wurde. — 2-Chlorbenzhydrol blieb bei Behandlung mit alkoh. KOH unangegriffen. — 3-Chlorbenzophenon verwandelt sich in 3-Chlorbenzhydrol. — 4-Chlorbenzophenon verwandelt sich in 4-Chlorbenzhydrol; gleichzeitig wird etwas Cl aus dem Kern abgespalten. — 4,4'-Dichlorbenzophenon geht in 4,4'-Dichlorbenzhydrol über; gleichzeitig wird etwas Cl aus dem Kern abgespalten. — 2-Brombenzophenon verwandelt sich in Benzhydrol. — 3-Brombenzophenon wird in 3-Brombenzhydrol umgewandelt; eine geringe Menge Br wird aus dem Kern abgespalten. — 4-Brombenzophenon verhält sich ebenso; es entsteht 4-Brombenzhydrol, und es wird etwas Br aus dem Kern



abgespalten. — *2,4-Dibrombenzophenon* verwandelt sich in 4-Brombenzhydrol; *2,6-Dibrombenzophenon* in Benzhydrol. — *4,4'-Dibrombenzophenon* wird in *4,4'-Dibrombenzhydrol* übergeführt; ein Teil des Br wird aus dem Kern abgespalten. — *4-Jodbenzophenon* geht in Benzhydrol über. — *3-Chlorbenzhydrol*, *4-Chlorbenzhydrol* und *2-, 3- u. 4-Brombenzhydrol* bleiben bei Behandlung mit alkoh. KOH unangegriffen; aus *4,4'-Dibrombenzhydrol* wird dagegen eine geringe Menge Br abgespalten. — *2-Aminobenzophenon*, *4-Aminobenzophenon*, *2,2'-Diaminobenzophenon* und *4,4'-Di(dimethylamino)benzophenon*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$ , werden durch alkoh. KOH nicht angegriffen. — *2-Methylbenzophenon* verwandelt sich in 2-Methylbenzhydrol; *3-Methylbenzophenon* in 3-Methylbenzhydrol.

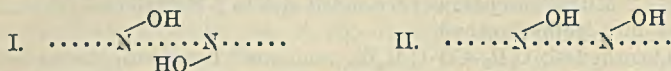
3-Brombenzhydrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , kann aus 3-Brombenzophenon außer durch Behandlung mit alkoh. KOH auch durch Reduktion mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. gewonnen werden; es schm. nach dem Umkrystallisieren aus PAe. bei  $43^\circ$ . — Ausgangsmaterial für die Darst. des *2,4-Dibrombenzophenons* war *2,4-Dibromacetamid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ , monokline (JAEGER) Prismen aus Chlf.,  $a:b:c = 0,688:1:0,8127$ ,  $\beta = 76^\circ 59'$ ; F.  $145^\circ$ , Kp.<sub>24–33</sub>  $216\text{--}220^\circ$ . Bei der Verseifung mittels  $10\%$ ig. KOH liefert diese Verb. *2,4-Dibromanilin*,  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ , rhombische (JAEGER) Krystalle aus Chlf.,  $a:b:c = 0,7234:1:0,366$ , F.  $80^\circ$ , Kp.<sub>24</sub>  $156^\circ$ . Wird *2,4-Dibromanilin* in alkoh. Lsg. mittels  $\text{NaNO}_2$  und HCl diazotiert, so entsteht als Hauptprod. *2,4,2',4'-Tetrabromdiazaminobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2$ , gelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F.  $163^\circ$  unter Zers.; eine Verb., die beim Erhitzen in alkoh. Lsg. unter N-Entw. in *1,3-Dibrombenzol* übergeht. Vermischt man *2,4-Dibromanilin* mit pulverisiertem  $\text{KNO}_3$ , trägt das Gemisch in konz.  $\text{HNO}_3$  ein u. behandelt mit  $\text{CuSO}_4$  und KCN, so entsteht *2,4-Dibrombenzocyanid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CN}$ , Krystalle aus PAe. vom F.  $92^\circ$ , die bei der Verseifung mittels Eg.-HBr übergehen in *2,4-Dibrombenzoesäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Krystalle aus Chlf., F.  $173^\circ$ . Mit  $\text{PCl}_5$  reagiert *2,4-Dibrombenzoesäure* unter B. von *2,4-Dibrombenzoylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{COCl}$ , Krystalle aus PAe., F.  $51^\circ$ , Kp.<sub>33</sub>  $163^\circ$ ; läßt man auf diese Verb. in  $\text{CS}_2$ -Lsg. Benzol u.  $\text{AlCl}_3$  einwirken, so entsteht *2,4-Dibrombenzophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , rhombische (JAEGER) Krystalle aus A.,  $a:b:c = 0,7168:1:0,2945$ , F.  $55^\circ$ , Kp.<sub>33</sub>  $229^\circ$ , Kp.<sub>765</sub>  $378\text{--}379^\circ$  unter leichter Zers.

Ausgangsmaterial für die Darst. des *2,6-Dibrombenzophenons* war *2,6-Dibromanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{NH}_2$ , Krystalle aus A., F.  $83^\circ$ . Wird diese Verb. mit pulverisiertem  $\text{KNO}_3$  vermischt, das Gemisch in konz.  $\text{HNO}_3$  eingetragen und mit  $\text{CuSO}_4$  u. KCN behandelt, so entsteht *2,6-Dibrombenzocyanid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CN}$ , Krystalle aus A., F.  $155^\circ$ , Kp.<sub>769</sub>  $308\text{--}309^\circ$ . Die Verseifung dieses Nitrils durch Kochen mit  $65\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt *2,6-Dibrombenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , rhombische (JAEGER) Krystalle aus A.,  $a:b = 0,9821:1$ ; F.  $208,5^\circ$ , Kp.  $350\text{--}380^\circ$  unter Zers. Bewirkt man die Verseifung des *2,6-Dibrombenzocyanids* durch Kochen mit  $90\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und behandelt das Reaktionsprod. mit einer wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_3$ , so erhält man *2,6-Dibrombenzoesäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Krystalle aus PAe., F.  $150,5^\circ$ , Kp.<sub>16</sub>  $209\text{--}210^\circ$ , Kp. ca.  $335^\circ$ . Unterwirft man *2,6-Dibrombenzoesäure* der Einw. von  $\text{PCl}_5$  und behandelt das Reaktionsprod. in  $\text{CS}_2$ -Lsg. mit Benzol und  $\text{AlCl}_3$ , so resultiert *2,6-Dibrombenzophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Nadeln aus PAe., F.  $121,5^\circ$ , Kp.<sub>747</sub>  $381^\circ$  unter geringer Zers. — Ausgangsmaterial für die Darst. des *2-Aminobenzophenons* war *2-Nitrobenzophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ , monokline (JAEGER) Krystalle aus Eg.,  $a:b:c = 0,8961:1:0,4706$ ,  $\beta = 87^\circ 42'$ . — *2,2'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylmethan*,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)]_2\text{CH}_2$  (SCHNITZPAHN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 316; C. 1902. I. 1351), existiert in zwei Modifikationen. Die eine krystallisiert aus A. in rotbraunen Platten vom F.  $210^\circ$ ; diese verwandeln sich unter der Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher Temp. teilweise in gelbbraune Platten vom F.  $229^\circ$  unter Zers. Letztere sind unl. in A. und werden durch Auflösen in  $65\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Be-

handlung mit  $H_2O$  u.  $NH_3$  wieder in die bei  $210^\circ$  schm. Modifikation umgewandelt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 298—349. 1/12. 1912. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

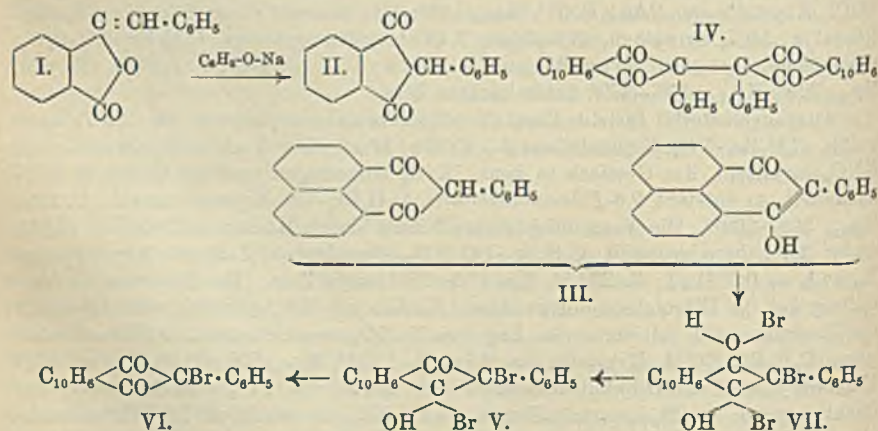
W. E. Garner, *Die Dioxime des Benzils*. Die von BECKMANN u. KOESTER (LIEBIGS Ann. 274. 15) aufgestellten Formeln der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Benzildioxime lassen keinen Grund dafür erkennen, daß das  $\gamma$ -Oxim leichter als das  $\alpha$ -Oxim unter Abspaltung von W. in Diphenylfurazan übergeht. Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man annimmt, daß die OH außerhalb der durch .....



bezeichneten Ebene der Molekel liegen, da dann das  $\alpha$ -Oxim die Formel I, das  $\gamma$ -Oxim II. erhalten kann. (Chem. News 106. 202. 25/10. 1912. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Marcello Cesaris, *Über das Phenylxyketoperinaphthinden*. Die Analogie der 1,8-substituierten Naphthalinderivate mit den o-disubstituierten des Benzols hat Vf. zur Darst. des Perinaphthindens benutzt. Dabei besteht jedoch ein bemerkenswerter Unterschied. Denn während beim Phthalsäureanhydrid die Rk. mit Phenylessigsäure nur bis zum Benzalpthalid (I.) führt und die Umlagerung in Phenyl-diketohydrinden (II.) erst die Einw. von Natriumäthylat erfordert, erhält man aus Naphthalsäureanhydrid und Phenylessigsäure sofort das entsprechende Endprod. (III.), einen Körper von ausgeprägt sauren Eigenschaften im Gegensatz zum Benzalpthalid, das Lactoncharakter aufweist. Das Benzalpthalid (I.) liefert als ungesättigte Verb. mit Brom ein Dibromid (Additionsprod.), dagegen verhält sich das Perinaphthindenderivat des Vfs. (III.) wie ein Hydrinden (z. B. Formel II.) und



ergibt demgemäß ein Monobromsubstitutionsprod., dessen Halogen leicht durch andere Reste (z. B.  $-NH \cdot C_6H_5$ ) austauschbar ist. Analog wie in der Hydrindenreihe erhält man auch hier durch Oxydation ein Bisderivat vom Typus IV. Endlich sind die Verb. vom Benzalpthalidtypus sämtlich farblos, dagegen die Perinaphthindenderivate und ihre Alkalisalze analog wie die Diketohydrindene lebhaft orange-gelb bis rot gefärbt. Alle diese Beobachtungen bestätigen die angeführte Formulierung (III.) der Verb. des Vfs. und lassen ihre Bezeichnung als *Phenylperinaphthindandion*, bezw. *Phenylxyketoperinaphthinden* gerechtfertigt er-

scheinen. Die Rk. mit Br erklärt Vf. als primäre Anlagerung von 2Br an die Doppelbindung der (desmotropen) Oxyketoform (III.) unter B. des labilen Dibromids (V.) mit nachheriger Abspaltung von HBr, anknüpfend an die Tatsache, daß die HBr-Entw. erst geraume Zeit nach Zufügen des Halogens auftritt. Aus wasserfreien Lösungsmitteln scheidet sich das Prod. der Bromierung in Gestalt rubinroter Nadeln ab, die an der Luft alsbald HBr verlieren und in das Monobromsubstitutionsprod. (VI.) übergehen. Bei Anwesenheit von W. verläuft diese Rk. äußerst rasch. Eine volumetr. Best. des abgegebenen HBr ergab überraschenderweise 2 Mol. HBr. Vf. hält es für sehr wahrscheinlich, daß das zweite Mol. HBr an der CO-Gruppe fixiert ist unter B. eines allerdings sehr instabilen Oxoniumsalzes (VII.), eine Erscheinung die in den von KURT H. MEYER entdeckten HBr-Additionsprodd. des Benzoylacetons (vgl. LIEBIGS Ann. 380. 215; C. 1911. I. 1534) ihr Analogon finden dürfte. Ein analog konstituiertes Additionsprod. mit 1 Mol. HBr erhielt Vf. auch beim Einleiten von HBr in die Lsg. von Phenylxyketoperinaphthinden in wasserfreiem Chlf.

Experimenteller Teil. *Phenylxyketoperinaphthinden*,  $C_{10}H_{12}O_2$  (III.). B. durch ca. 2-stdg. Erhitzen einer innigen Mischung von Naphthalsäureanhydrid, Phenyllessigsäure und wasserfreiem Natriumacetat auf 220—230°. Glänzende, irisierende, orangegelbe Flitter aus abs. A., bezw. büschelförmige Nadeln aus Bzn.; schm. bei 218° ohne Zers. zu einer roten Fl.; ll. in w. absol. A., zl. in Methylalkohol, Amylalkohol, Chlf. und Bzn., wl. in Lg., fast unl. in PAe.; scheidet sich auch durch Fällen der heißen Alkalilsgg. mit Säure vielfach kristallinisch ab. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  zu einer intensiv gelben Fl. ohne Fluorescenz. Auch in Alkalicarbonaten, selbst in der Kälte, l., aus den tief orangegelb gefärbten Lsgg. scheidet sich beim Ansäuern die ursprüngliche Substanz unverändert wieder ab. Best. des Mol.-Gew. kryoskopisch in Essigsäure ergab 225 (statt 272), eine Best. auf chemischem Wege durch Auflösen in überschüssiger NaOH und Zurücktitrieren mit  $H_2SO_4$  bis zur beginnenden Trübung (eine Verwendung von Indicatoren erwies sich wegen der intensiven Färbung der Lsgg. als nicht zugänglich) lieferte den Wert 264, unter der Annahme der B. eines einbasischen Salzes. Mit den bekannten Ketonreagenzien, wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid gelang es nicht, eine Rk. herbeizuführen. Beim Kochen mit Acetanhydrid entstand das *Acetylderivat*,  $C_{10}H_{11}O_2(CO \cdot CH_3)$ , intensiv gelbe Nadeln aus A.; F. 172 bis 175° ohne Zers.; liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge das Phenylxyketoperinaphthinden zurück.

*Einw. von Brom auf Phenylxyketoperinaphthinden.* In wasserfreien Lösungsmitteln entstehen unbeständige Additionsprodd. (V. u. VII.), die unter HBr-Abgabe in ein beständiges Substitutionsprod. (VI.) übergehen. Bei Anwendung wasserhaltiger Lösungsmittel wird letzteres sofort erhalten. *Instabile Verb.*  $C_{10}H_{12}O_2Br_2 \cdot HBr$  (VII.), rote Nadeln aus wasserfreiem Chlf.; erweicht bei 125° und schm. bei 150° unter Aufblähen und Zers. Geht an freier Luft, schneller bei Berührung mit W. in das *stabile Substitutionsprod.*  $C_{10}H_{11}O_2Br$  (*Bromphenyldiketoperinaphthinden*) (VI.) über. B. beim Bromieren von Phenylxyketoperinaphthinden in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in A. Farblose, harte Nadeln, bezw. rhombenförmige Prismen aus Bzl. oder aus Bzl. + PAe.; F. 198° ohne Zers.; ll. in Bzl. u. A., zl. in Chlf. und Ä., swl. in PAe., unl. in W. Zers. sich bei längerem Kochen mit A. Wird an der Luft und besonders im Licht oberflächlich gelb. — *Anilid*,  $C_{10}H_{11}O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. beim Kochen der Lsg. von Bromphenyldiketoperinaphthinden in überschüssigem Anilin. Goldgelbe, grünlich glänzende Flitter aus absoutem A.; beginnt bei 225° zu schmelzen und ist vollständig geschmolzen bei 227°. — Einw. von Alkali auf das Monobromderivat. Von konz. Alkalien schon in der Kälte, von verd. erst beim Erwärmen wird das Monobromderivat zers. unter Rückbildung

des ursprünglichen Phenyloxyketoperinaphthindens. Dieselbe Rk. findet auch bei Einw. anderer Reagenzien statt. Mit konz.  $H_2SO_4$  gibt es eine zuerst farblose Lsg., die nach einiger Zeit orangegelb wird unter Entw. von HBr-Dämpfen, beim Eingießen der gefärbten Lsg. in W. fällt das ursprüngliche Oxyketoderivat verunreinigt mit anderen Prodd. wieder aus. Eine ähnliche Rk. findet bei langem Kochen mit A. statt. — Einw. von HBr auf Phenyloxyketoperinaphthinden in wasserfreiem Chlf.; es scheidet sich ein *Additionsprod.*  $C_{19}H_{19}O_2 \cdot HBr$  ab. Instabile, rubinrote Nadeln, beginnt im geschlossenen Rohr bei  $90^\circ$  zu schm., ist aber erst gegen  $210^\circ$  vollständig zu einer rotbraunen Fl. geschmolzen. Verliert an der Luft, rascher bei Ggw. von W. HBr unter B. einer orangegelben amorphen Masse, die sich als das Ausgangsprod. erweist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Es scheidet sich beim Ansäuern Naphthalsäure ab, während Benzoesäure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Verwendet man nur etwa die Hälfte der erforderlichen  $KMnO_4$ -Lsg. und arbeitet man rasch, so gelingt es, aus der Mutterlauge der beiden oben erwähnten SS., die nunmehr in geringerer Menge entstehen, ein drittes ebenfalls saures Prod. zu isolieren. Dasselbe bildet farblose Nadeln aus verd. A., die bei ca.  $200-202^\circ$  schm. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelb und wird nach einiger Zeit intensiv rotviolett. — Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  in Essigsäure ergibt *Bisphenyldiketoperinaphthinden* (IV.). Mkr., krystallin. Pulver aus Bzl. + PAe. F.  $235-236^\circ$  unter Zers. und Gasentw.; swl. in A. und Essigsäure, fast unl. in PAe., viel leichter l. in Chlf. und Bzl., unl. in Alkali selbst beim Erwärmen. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist intensiv orangerot. Gießt man dieselbe nach einiger Zeit in W., so scheiden sich orangegelbe Flocken ab, aus denen man mit Alkali eine S. extrahieren kann (Krystalle aus A., F.  $215-216^\circ$ , also wahrscheinlich Phenyloxyketoperinaphthinden). Daneben erhält man das unveränderte Ausgangsprod. und geringe Mengen einer ebenfalls in Alkali unl. Substanz. (Gazz. chim. ital. **42**. II. 453—72. 9/11. [September] 1912. Allg. chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

L. Gattermann und H. Liebermann, *Über die Konstitution der von den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins und  $\alpha$ -Naphthols sich ableitenden Azofarbstoffe mit negativen Substituenten.* BERNTHSEN und JULIUS (Chem.-Ztg. **27**. 846) fanden — eine Ausnahme zu der von GATTERMANN und SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 50; C. **97**. I. 384) aufgestellten Regel —, daß Nitronaphthionsäure, diazotiert u. mit  $\alpha$ -Naphthol-5-sulfosäure gekuppelt, einen p-Oxyazofarbstoff liefert, im Gegensatz zur diazotierten Naphthionsäure, welche ein o-Oxyazoderivat gibt. Die Vff. ersetzen bei ihren Verss. die Naphthionsäure durch Anilin, in welches negative Substituenten — Cl,  $NO_2$ , Sulfogruppen — eingeführt wurden, und zwar wurden folgende substituierte Aniline angewandt: p-Chloranilin, Dichloranilin (1:4:2 $NH_2$ ), Trichloranilin (1 $NH_2$ :2:4:5), o-, m- u. p-Nitroanilin, m-Nitro-p-chloranilin, m-Dinitroanilin, Sulfanilsäure u. o-Nitroanilin-p-sulfosäure. Diese Amine wurden diazotiert und mit den 3- und 5-Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins und  $\alpha$ -Naphthols gekuppelt. Wenn sich auch keine scharfen Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen, so zeigte sich doch deutlich, daß im allgemeinen negative Substituenten im diazotierten Amin die *Kupplung* in p-Stellung begünstigen. Bei der Kombination mit 1,5-Naphthylaminsulfosäure bilden sich meist Gemische von o- und p-Azofarbstoff, u. zwar von letzterem um so mehr, je mehr u. je stärker negative Substituenten das diazotierte Amin enthält. Beispielsweise entsteht mit diazotiertem Dinitroanilin ausschließlich p-Aminoazofarbstoff, während mit den drei Mononitroanilinen sich Gemische von o- und p-Azofarbstoff bilden. Und von den Mononitroanilinen liefert wieder die am wenigsten basische o-Verb. die größte Menge p-Azofarbstoff. Während Monochloranilin bloß o-Aminoazofarbstoff gibt, entsteht aus Dichloranilin ein Ge-

misch der beiden Isomeren. Etwas abweichend verhält sich die Sulfogruppe: Diazotierte Sulfanilsäure kuppelt mit  $\alpha$ -Naphthylamin-5-sulfosäure ausschließlich in o-Stellung, während man bei der stark sauren Natur der Sulfogruppe die B. von etwa ebensoviel p-Azofarbstoff erwarten sollte, wie bei der Kombination der  $\alpha$ -Naphthylamin-5-sulfosäure mit o-Nitroanilin. In Verb. mit einer anderen negativen Gruppe begünstigt aber auch die Sulfogruppe die Kupplung in p-Stellung, wie folgendes Beispiel zeigt:  $\alpha$ -Naphthylamin-5-sulfosäure gibt mit diazotierter o-Nitroanilin-p-sulfosäure ausschließlich p-Azofarbstoff, während sie mit diazotiertem o-Nitroanilin neben p- auch o-Azofarbstoff liefert.

Bei einem Vergleiche der untersuchten Naphthylaminsulfosäuren mit den entsprechenden Naphtholsulfosäuren zeigt sich, daß letztere eine stärkere Tendenz haben, Farbstoffe der p-Reihe zu bilden als erstere; z. B. kuppelt diazotiertes o-Nitroanilin mit  $\alpha$ -Naphthol-5-sulfosäure in p-Stellung, mit  $\alpha$ -Naphthylamin-5-sulfosäure in p- und o-Stellung.

Und ferner zeigt sich bei einem Vergleiche der Naphthylamin- und Naphthol-3-sulfosäure einerseits, mit der Naphthylamin- und Naphthol-5-sulfosäure andererseits, daß letztere eine stärkere Neigung zur B. von Farbstoffen der p-Reihe besitzen als erstere. So kuppelt diazotiertes p-Nitroanilin mit  $\alpha$ -Naphthylamin-3-sulfosäure in o-Stellung, mit  $\alpha$ -Naphthylamin-5-sulfosäure in o- und p-Stellung, mit  $\alpha$ -Naphthol-3-sulfosäure in o- und p-Stellung, mit  $\alpha$ -Naphthol-5-sulfosäure in p-Stellung.

Experimenteller Teil. Die *Diazotierung der Amine*. Sie erfolgte teils mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$ , teils — bei Dichlor-, Trichlor-, o-Nitro-, m-Nitro-p-chlor- und Dinitroanilin — mit *nitroser Säure*. Diese wird nach BERTHSEN auf folgende Weise bereitet. Zu 100 ccm (= 180 g) reiner konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden unter guter Kühlung allmählich 10,6 g  $\text{NaNO}_2$  zugefügt; die Reaktionsflüssigkeit wurde dann noch 3 bis 4 Stdn. auf  $80^\circ$  erhitzt; 18 g dieser nitrosen S. entsprechen 1,00 g Nitrit. Die Diazotierung erfolgte z. B. bei Dinitroanilin folgendermaßen: Zu 18 g der mit Eis gekühlten nitrosen S. fügt man unter Umrühren rasch 3,0 g feingepulvertes Dinitroanilin, das sich in der S. auflöst und diazotiert wird. Nachdem sich die Fl. abgekühlt hat, wird ein Tropfen auf Eis gegossen und die saure wss. Lsg. auf noch etwa vorhandene salpetrige S. mit Jodkaliumstärkepapier geprüft. Zeigt diese Rk. noch salpetrige S. an, so erhitzt man die Diazolsg. noch kurze Zeit auf etwa  $60^\circ$ . Nun gießt man die Diazolsg. in dünnem Strahle auf Eisstückchen u. filtriert dann die auf etwa 250 ccm verd. wss.-schwefelsaure Lsg. des Dinitrodiazobenzolsulfats von unverändertem Dinitroanilin ab.

Die Darstellung der Farbstoffe geschah ganz analog GATTERMANN und SCHULZE. Die Kupplung der Diazoverbb. mit den Naphthylaminsulfosäuren geschah in essigsaurer, die mit den Naphtholsulfosäuren in ätznatron-alkal. Lsg. Die Farbstoffe aus den Naphthylaminsulfosäuren fallen bei der Kupplung aus oder werden event. mit Natriumacetat ausgesalzen, die Azoverbb. aus den Naphtholsulfosäuren werden nach vollzogener Kupplung durch Ansäuern mit  $\text{HCl}$  unter event. Zusatz von Natriumacetat abgeschieden. Bei der Kombination mit Aminen, die mit nitroser S. diazotiert sind, muß eine ausreichende Menge Natriumacetat, bezw. Ätznatron zur Abstumpfung der Schwefelsäure in der Lsg. der Naphthylaminsulfosäuren, bezw. Naphtholsulfosäuren vorhanden sein.

Betreffs der Farben dieser Farbstoffe ist zu bemerken, daß die alkal. Lsgg. der Farbstoffe aus den Naphthylaminsulfosäuren orangerot bis carmin, die aus den Naphtholsulfosäuren rot bis violettrot sind, mit Ausnahme der Dinitroanilinfarbstoffe: die Kombinationen der Naphthylaminsulfosäuren, wie auch der Naphtholsulfosäuren mit Dinitrodiazobenzol lösen sich mit kornblumenblauer Farbe in Alkali.

Methoden zur Konstitutionsbestimmung. Zur Konstitutionsbest. wurden

die rohen, auf Ton getrockneten Farbstoffe mit salzsaurer Zinnchlorürlsg. reduziert. Dabei entstehen die in verd. SS. so gut wie unl. Naphthylendiaminsulfosäuren, bezw. Aminonaphtholsulfosäuren u. die als Chlorhydrate in Lsg. bleibenden Amine. Fällt auch das Chlorhydrat des Amins aus (z. B. Trichloranilin), so kann die Base von den Sulfosäuren durch  $\text{Ä.}$  getrennt werden. Zur Best. der Stellung der Aminogruppen in den Naphthylendiaminsulfosäuren wurde die Sulfogruppe durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{Hg}$  und  $\text{SO}_2$  durch H ersetzt und die betreffende Naphthylendiaminverb. charakterisiert. Die Abspaltung einer  $\beta$ -Sulfogruppe verläuft nach dieser Rk. schwierig und unvollständig. Die o- u. p-Naphthylendiaminsulfosäuren ließen sich aus dem Gemisch mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen und so die Anteile von o- und p-Aminoazofarbstoff quantitativ bestimmen. — Zum Stellungsnachweis der Aminogruppe in den Aminonaphtholsulfosäuren wurde die Sulfogruppe durch H ersetzt, was hier durch Erhitzen mit  $\text{SnCl}_2$  u. konz. HCl bei  $110^\circ$  in der Bombe erreicht wird. So entstehen aus 2,1-Aminonaphthol-3-sulfosäure 2,1-Aminonaphthol und  $\text{H}_2\text{S}$ .

Im speziellen Teil wird die Konstitution der Farbstoffe aus den einzelnen Naphthylaminsulfosäuren und Naphtholsulfosäuren und die Ermittlung derselben in ihren Einzelheiten auseinandergesetzt, worüber auf den theoretischen Teil und auf das Original verwiesen werden muß. —  $\alpha$ -Naphthylendiamin-5-sulfosäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ ; hellbraune Blättchen (umkrystallisiert durch Fällen ihrer Lsg. in Natriumsulfit bei Siedehitze mit konz. HCl). —  $p$ -Naphthylendiamin-5-sulfosäure; stahlblaue, metallglänzende Blättchen. — 1,4-Naphthylendiamin-3-sulfosäure; meist etwas rötliche Nadeln; die gelbe Lsg. in Natriumacetat fluoresciert stärker grün als die der entsprechenden 1,2-Säure; auf Zusatz von wenig Essigsäure zu diesen Lsgg. fällt die 1,4-Säure aus im Gegensatz zur 1,2-Säure; analog verhalten sich die (entsprechenden) isomeren Naphthylendiamin-5-sulfosäuren gegen verd. Essigsäure. — Bei der Ersetzung der Sulfogruppe in der 4,1-Aminonaphthol-3-sulfosäure durch H mittels  $\text{SnCl}_2$  und HCl bei  $110^\circ$  in der Bombe wird auch die Aminogruppe zum größten Teil durch H ersetzt (Bldg. von Naphthol), bisweilen entstehen auch infolge der Reduktion der Hydroxylgruppe Spuren von Naphthalin. (LIEBIGS Ann. 393. 198—214. 22/10. [10/8.] 1912. Chem. Univ.-Lab. [naturw.-mathemat. Abt.] Freiburg i/Br.)

BLOCH.

Oscar Baudisch und Rose Fürst, *Lichtchemische Vorlesungsversuche. (IV. Lichtchemische Mitteilung.)* (3. Mitteilung siehe: BAUDISCH, MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1771; C. 1912. II. 844.) Die Erklärung, die BAUDISCH (Chem.-Ztg. 35. 1141; C. 1911. II. 1662) für die Farbstoffbildung aus dem Ammoniumsalz des  $\alpha$ -Nitrosonaphthylhydroxylamins auf der Faser unter der Einw. des Lichtes gegeben hat, wird durch das Experiment bestätigt. Der auf der Faser niedergeschlagene gelbe Körper ist tatsächlich  $\alpha$ -Azoxynaphthalin u. geht bei der Einw. des Sonnenlichtes auf seine methylalkoh. Lsg. in  $\alpha$ -Oxyazonaphthalin über. Bezüglich der Anordnung, die die Verwertung der obigen Lichtkr. als Vorlesungsvers. ermöglicht, muß auf das Original verwiesen werden. — Anhang.  $\alpha$ -Nitrosonaphthylhydroxylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{O})\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . Aus dem Ammoniumsalz in W. mittels Metaphosphorsäure. Nadeln aus PAe., F.  $54$ — $55^\circ$ ; geht in Chloroformlsg. in  $\alpha$ -Diazonaphthalinechlorid über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3426—28. 7/12. [15/11.] 1912. Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Paul Horrmann, *Über die Pikrotinsäuren.* Die von ANGELICO (Gazz. chim. ital. 40. I. 395; C. 1910. I. 2119) für die  $\alpha$ -Pikrotinsäure und ihren Äthylester berechneten Werte enthalten Irrtümer. Die von dem genannten Autor mitgeteilten Analysenwerte der  $\alpha$ -Pikrotinsäure stimmen gut auf die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (ANGELICO:

$C_{15}H_{18}O_8$ ), während für den Äthylester die richtige Formel  $C_{17}H_{24}O_8$  bei falsch berechneter Wasserstoffzahl angegeben ist. Die hohen Wasserstoffwerte der  $\alpha$ -Säure und ihres Äthylesters, sowie die geringe Differenz, welche die übrigen Eigenschaften dieser Verb. gegenüber der von HORMANN u. SEYDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3084; C. 1912. II. 1873) beschriebenen  $\delta$ -Pikrotinsäure und ihrem Äthylester zeigen, machen die Identität dieser beiden SS. wahrscheinlich. Der Vf. hat daher die Oxydation des Pikrotins mittels  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. nach den Angaben von ANGELICO wiederholt. Die als einziges Reaktionsprod. erhaltene S.  $C_{15}H_{10}O_8$  erwies sich als identisch mit der  $\delta$ -Pikrotinsäure von HORMANN und SEYDEL, ebenso der aus der S. dargestellte Methyl- und Äthylester mit den entsprechenden Verb. der  $\delta$ -Säure. Die  $\alpha$ -Pikrotinsäure ist kein Oxydationsprod. des Pikrotins, wie ANGELICO annimmt, sondern entsteht durch Wasseranlagerung an das Pikrotin, was auch durch ihre B. bei längerem Kochen des Pikrotins mit verd. Mineralsäuren bewiesen ist. In Zukunft wird die  $\delta$ -Pikrotinsäure als  $\alpha$ - u. die  $\gamma$ -Pikrotinsäure als  $\beta$ -Pikrotinsäure bezeichnet. Unter den Oxydationsprod. des Pikrotins ließ sich eine zweite S.  $C_{15}H_{18}O_8$ , von der ANGELICO in seinen Abhandlungen spricht, nicht nachweisen. —  $\alpha$ -Pikrotinsäure zers. sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei  $258^\circ$  (ANGELICO:  $245^\circ$ ). — Methyl ester.  $[\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 21'$  ( $c = 3,01$  in absol. A.). — Äthylester.  $[\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 36'$  ( $c = 4,082$  in absol. A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3434—37. 7/12. [22/11.] 1912. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

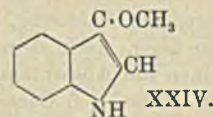
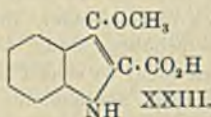
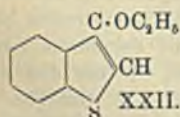
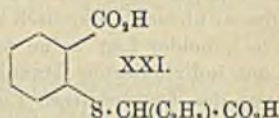
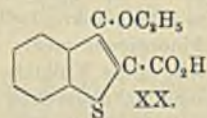
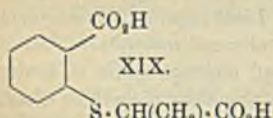
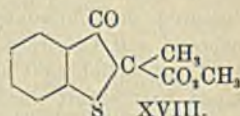
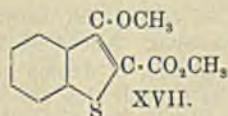
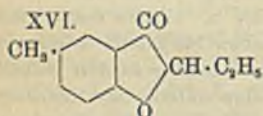
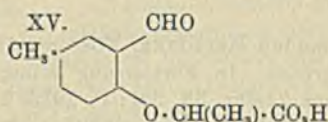
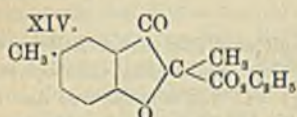
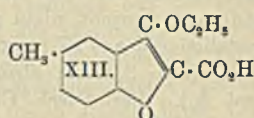
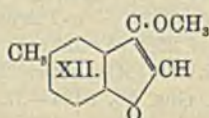
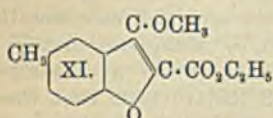
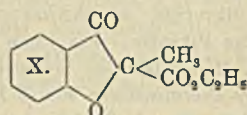
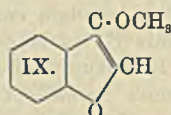
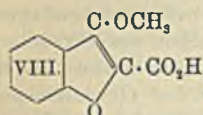
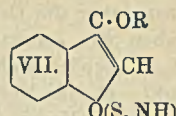
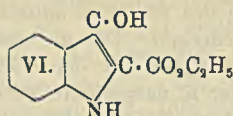
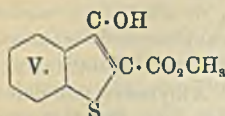
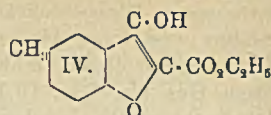
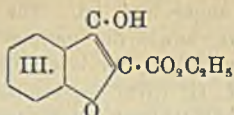
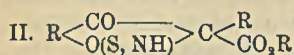
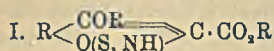
SCHMIDT.

Amedeo Herlitzka, *Über kolloides Chlorophyll und über einige kolloide Chlorophyllderivate*. In Fortsetzung seiner Unterss. über kolloidales Chlorophyll (vgl. Biochem. Ztschr. 38. 321; C. 1912. I. 1032) zeigt Vf., daß ebenso wie das Chlorophyll in kolloider Lsg. erhältlich ist, es auch das Phäophytin (das Mg-freie erste Abbauprod. des Chlorophylls bei der Säurehydrolyse) ist u. ebenso dessen Reaktionsprod. mit Cu-, resp. Zinkacetat. Alle diese kolloiden Farbstoffe können aus ihren Lsgg. beliebig oft abgeschieden, in Aceton gel. und wieder in den kolloiden Zustand übergeführt werden; es handelt sich also um eine vollständige Reversibilität. Während alle diese Farbstoffe in Acetonlsg. mehr oder weniger stark fluorescieren u. ultramikroskopisch einen roten amikronischen Lichtkegel aufweisen, zeigen sie in kolloider Lsg. keine rote Fluorescenz mehr, u. ultramikroskopisch bestehen sie aus individuierten Granula. Alle diese Kolloide sind elektronegativ u. besitzen — von den fermentativen Eigenschaften abgesehen — ungefähr dieselben Charaktere. Ferner besitzen alle diese Kolloide ein Absorptionsspektrum, das sich von demjenigen der Acetonlsg. dadurch unterscheidet, daß sämtliche Streifen bei den kolloiden Lsgg. nach dem Rot verschoben sind. Auch sind bei diesen Lsgg. im allgemeinen die Absorptionsstreifen nicht so scharf begrenzt, wie bei den Acetonlösungen. (Ztschr. f. Chem. u. Indust. der Kolloide 11. 171—79. Oktober. [3/10.] 1912. Turin. Physiolog. Inst.)

RONA.

K. v. Auwers, *Über Oxycarbonsäureester des Cumarons, Thionaphthens und Indols und deren Alkylierungsprodukte*. Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 976; C. 1912. I. 1833) mitgeteilt, daß Ketone des 2-Oxycumarons bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und wss. Laugen O-Methyläther, mit Methyljodid und Alkoholat aber C-Methyl derivative liefern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten der analog gebauten Säureester. Dieselben ergeben bei der Alkylierung mit Dialkylsulfat stets als Hauptprod. die O-Äther (I.), während die B. der isomeren C-Derivate (II.) ganz in den Hintergrund tritt. Das Dimethylsulfat wirkt wesentlich kräftiger als das Diäthylsulfat. Bei den Alkylierungen mit Jodalkyl haben sich dagegen größere Unterschiede ergeben. Die beiden Oxy-

cumaroncarbonsäureester (III. und IV.) liefern ganz überwiegend C-Derivate (II).



Aus dem *Oxythionaphthencarbonsäuremethylester* (V.) entsteht dagegen auch bei der Methylierung mit Methyljodid der O-Äther als Hauptprod. Wie die Verhältnisse beim *Indoxylsäureester* (VL) liegen, ist noch fraglich. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der verschiedenen Ester gegen Alkali. Während die drei Stammkörper gegen Alkali sehr widerstandsfähig sind, werden alle Alkylderivate schon von k. Laugen leicht angegriffen. Die O-Äther aller drei Stammsubstanzen werden dabei glatt in die zugehörigen SS. verwandelt, während die C-Derivate tiefer gehende Spaltung erleiden, und zwar die Cumaronderivate die bekannte Ketonspaltung der  $\beta$ -Ketosäuren, die Thionaphthenderivate dagegen Aufspaltung des Ringes. Die C-Derivate konnten bisher nicht in absolut reinem Zustande gewonnen werden. Die SS. vom Typus I. sind gut krystallisierte Verbb., die sich in ihren Eigen-



schaften eng an ähnlich gebaute acyclische u. monocyclische SS., wie die  $\beta$ -Alkoxy-croton- und -zimtsäuren anschließen. Man kann aus ihnen durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bequem die Äther vom Typus VII. rein darstellen. Die mit diesen isomeren 1-Alkylcumaranone zeigen in mancher Beziehung andere Eigenschaften wie die Stammsubstanz. So bilden sie neben den normalen Semicarbazonen alkalilösliche Disemicarbazidderivate. Auf die Frage nach der Konstitution der 1-Alkylcumaranone und ihrer Derivate wird in dieser Arbeit noch nicht näher eingegangen. Vf. bespricht dann noch die wahrscheinlichste Erklärung für die Unterschiede bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat, bezw. Methyljodid, die darin besteht, daß man im ersten Falle Ionenreaktion, im zweiten Falle aber Addition an die Doppelbindung der Enolformen annimmt. Der große Unterschied in der Verseifbarkeit der Ester und ihrer O-Alkylderivate durch Alkalien läßt sich vorläufig noch nicht erklären. In dem chemischen Verhalten der verschiedenen Carbonsäureester u. ihrer Homologen ist der Enolcharakter so stark ausgeprägt, daß man ihnen zweckmäßig ausschließlich die entsprechenden Formeln erteilt und statt Cumaranoncarbonsäure den Namen 2-Oxycumaroncarbonsäure-1 oder kürzer 2-Oxycumarilsäure wählt. Das spektrochemische Verhalten dieser Verbb. soll in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

Experimenteller Teil. A. Derivate des Cumaranon. 2-Oxycumaron-carbonsäureäthylester (2-Oxycumarilsäureäthylester) (III.). Aus Salicyloxyessigsäure-diäthylester. F. 65°; l. in Alkalien Ammoniak und Soda. Sehr beständig gegen Alkali. — Cu-Salz. Bräunlichgelber, krystallinischer Nd. — Acetylverb.,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (analog III.). Prismen aus Methylalkohol. F. 76—77°; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Benzoylverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Weiße Nadeln aus A. F. 124°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. — 2-Methoxycumarilsäureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (analog VIII.). Aus Oxycumarilsäureester mit Dimethylsulfat. Warzenförmig verwachsene Nadeln aus PAc. F. 59°; ll. in allen organ. Lösungsmitteln. Liefert mit verd. SS. leicht Cumaranon. — 2-Methoxycumarilsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  (VIII.). Aus dem Ester mit alkoh. Lauge. Prismen aus Methylalkohol. F. 166—170° unter Gasentwicklung; ll. in Eg. u. h. A. — 2-Methoxycumaron,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  (IX.). Aus vorstehender S. beim Erhitzen über den F. Farbloses Öl. Kp.<sub>17</sub> 109—110°. D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 1,1442. — 2-Äthoxycumarilsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (analog VIII.). Aus 2-Oxycumarilsäureester mit Diäthylsulfat u. Kalilauge bei 30°. Prismen aus A. F. 166—170°. — Äthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Farbloses Öl. Kp.<sub>13</sub> 180°. D.<sup>14</sup><sub>4</sub> 1,1678. — 2-Äthoxycumaron,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (analog IX.). Aus Äthoxycumarilsäure beim Erhitzen über den F. Farbloses Öl. Kp.<sub>16</sub> 117°. D.<sup>17</sup><sub>3</sub> 1,1068. — 1-Methylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (X.). Aus 2-Oxycumarilsäureester mit Methyljodid u. Natriummethylat. Farbloses Öl. Kp.<sub>16</sub> 158—160°. D.<sup>17</sup> 1,1914. Nicht völlig rein. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Methylcumaranon. [Bei den vergeblichen Verss., vorstehenden Ester direkt synthetisch zu erhalten, wurden folgende Verbb. dargestellt.  $\alpha$ -O-Aldehydophenoxypropionsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Aus Salicylaldehyd, Brompropionsäureester und Natriumäthylat. Kp.<sub>19</sub> 181—183°. —  $\alpha$ -O-Aldehydophenoxypropionsäure. Aus dem Ester durch Verseifung. Konnte nicht rein erhalten werden. F. ca. 63 bis 73°. — Semicarbazon des Äthylesters,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$  (+  $\text{H}_2\text{O}$ ). Krystalle aus verd. A. F. unter 100°. F. getrocknet 120°. —  $\alpha$ -Salicyloxypropionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Aus  $\alpha$ -O-Aldehydophenoxypropionsäure durch Oxydation mit Permanganat. Weiße Krystalle aus W. F. 136°. — Diäthylester. Kp.<sub>17-18</sub> 192—194°. Liefert mit Natrium in Bzl. 2-Methylcumaranon aber nicht Methylcumaranoncarbonsäureester.] — 1-Äthylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (analog X.). Aus 2-Oxycumarilsäureester mit Äthyljodid und Natriumalkoholat. Kp.<sub>16</sub> 170—175°. D.<sup>19</sup><sub>0</sub> 1,1563. Nicht völlig rein.

4. Methyl-2-aldehydophenoxyessigsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Aus p-Homosalicyl-

aldehyd und Bromessigsäureester. Weiße Nadeln aus PAe. F. 54,5°; ll. in allen organ. Mitteln. — *4-Methyl-2-aldehydphenoxyessigsäure*,  $C_{10}H_{10}O_4$ . Aus dem Ester. Weiße Nadeln aus W. F. 151°; ll. in A. und Eg., wl. in A. und Bzl. — *p-Homosalicyloxyessigsäure*,  $C_{10}H_{10}O_5$ . Aus vorstehender S. durch Oxydation. Weiße Blättchen aus W. F. 182—183°. — *Diäthylester*,  $C_{14}H_{18}O_5$ . Farbloses Öl. Kp.<sub>13</sub> 195°. Liefert mit Natrium in Bzl. *4-Methyl-2-oxycumaroncarbonsäureäthylester-1* (*4-Methyl-2-oxycumarilsäureäthylester*),  $C_{15}H_{18}O_4$  (IV.). Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 96°; ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Acetylverb.,  $C_{14}H_{14}O_5$ . Durchsichtige Prismen aus Methylalkohol. F. 68—68,5°; ll. in den meisten Mitteln. — *Benzoylverb.*,  $C_{10}H_{16}O_5$ . Weiße Nadeln aus A. F. 126°; ll. in Bzl. und Eg. — *4-Methyl-2-methoxycumarilsäureäthylester*,  $C_{15}H_{14}O_4$  (XI.). Aus vorstehendem Ester mit Dimethylsulfat und Alkali. Farbloses Öl. Kp.<sub>18</sub> 199°. D.<sup>25</sup>/<sub>4</sub> 1,1702. Durchsichtige Krystalle. F. 29—30°. — *4-Methyl-2-methoxycumarilsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$  (analog XI.). Aus dem Ester durch Verseifung. Prismen aus Methylalkohol. F. 178—180°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; ll. in w. A., zwl. in Bzl. — *4-Methyl-2-methoxycumaron*,  $C_{10}H_{10}O_3$  (XII.). Aus vorstehender S. durch Überhitzen. Farbloses Öl. Kp.<sub>10,5</sub> 143—144°. Kp.<sub>38</sub> 149°. D.<sup>24</sup>/<sub>3</sub> 1,1074. — *4-Methyl-2-äthoxycumarilsäure*,  $C_{13}H_{12}O_4$  (XIII.). Aus *4-Methyl-2-oxycumarilsäure*ester mit Diäthylsulfat und Alkali bei gelinder Wärme. Nadeln aus Methylalkohol. F. 173°; ll. in Eg., zwl. in k. Methylalkohol. — *Äthylester*,  $C_{14}H_{16}O_4$ . Aus dem Ag-Salz und Äthyljodid. Wasserhelle Prismen aus Methylalkohol. F. 47—48°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *4-Methyl-2-äthoxycumaron*,  $C_{11}H_{12}O_3$  (analog XII.). Aus vorstehender S. durch Erhitzen. Farbloses Öl. Kp.<sub>15,5</sub> 133°. D.<sup>16,5</sup>/<sub>4</sub> 1,0827. — *1,4-Dimethylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1*,  $C_{13}H_{14}O_4$  (XIV.). Aus *4-Methyl-2-oxycumarilsäure*ester mit Methyljodid u. Natriummethylat. Gelbliches Öl. Kp.<sub>18,5</sub> 179—182°. D.<sup>24</sup>/<sub>4</sub> 1,1533. Nicht ganz rein. Liefert bei der Verseifung *1,4-Dimethylcumaranon* neben etwas *4-Methyl-2-methoxycumarilsäure*. [Die Gewinnung von reinem *1,4-Dimethylcumaranoncarbonsäure*ester wurde vergeblich mit Hilfe folgender Verbb. versucht:  $\alpha$ -*(2-Aldehydo-4-methylphenoxy)propionsäure*,  $C_{11}H_{12}O_4$  (XV.). Der Ester entsteht aus *p-Homosalicylaldehyd* und  $\alpha$ -*Brompropionsäure*ester. Nadeln aus Bzl. oder W. F. 111—112°. — *Methylester*. Rhombisch geformte Krystalle aus PAe. F. 57°. — *Äthylester*. Farbloses Öl. Kp.<sub>35</sub> 206°. — *Oxim* der Aldehydosäure. F. 168—169°. Liefert mit Essigsäureanhydrid  $\alpha$ -*(2-Cyan-4-methylphenoxy)propionsäure*,  $C_{11}H_{11}O_3N$ . Farblose Nadeln aus Bzl.; zwl. in A. F. 121—122°.] — *4-Methyl-1-äthylcumaranon*,  $C_{11}H_{12}O_2$  (XVI.). Aus *4-Methyl-2-oxycumarilsäure*ester mit Äthyljodid und Natriumalkoholat durch Verseifung des entstehenden Prod. Kp.<sub>15</sub> 130 bis 148°. Wasserhelle Krystalle aus Methylalkohol. F. 40°; sll. in den meisten Lösungsmitteln.

B. Derivate des Oxythionaphthens. *2-Oxythionaphthencarbonsäuremethylester-1*. Aus Phenylthioglykol-o-carbonsäuredimethylester mit Methylalkohol und Natronlauge. Weiße Krystalle aus A., F. 107—108°. Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat folgende beide Verbb. nebeneinander, mit Dimethylsulfat und Alkali nur die erstere. — *2-Methoxythionaphthencarbonsäuremethylester-1*,  $C_{11}H_{10}O_3S$  (XVII.). Sternförmig verwachsene, hellrosa gefärbte Nadelchen aus Methylalkohol, F. 68—68,5°; ll. in den meisten organischen Mitteln. — *1-Methyl-2-ketodihydrothionaphthencarbonsäuremethylester-1*,  $C_{11}H_{10}O_3S$  (XVIII.). Weiße, strahlig verwachsene Nadeln aus Methylalkohol, F. 74°; sll. in A., Eg, Bzl., zwl. in k. Methylalkohol, wl. in PAe. — *2-Methoxythionaphthencarbonsäure-1*,  $C_{10}H_8O_3S$  (analog XVII.). Aus dem zugehörigen Ester durch Verseifung. Glasglänzende Prismen aus Methylalkohol, F. 171—173° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; wl. in k. A. und h. Bzl. Liefert beim Erhitzen über den F. *2-Methoxythionaphthen*,  $C_9H_8OS$ . Angenehm riechendes, farbloses Öl, Kp.<sub>10,5</sub> 148°, D.<sup>15,6</sup>/<sub>4</sub> 1,2093. Goldgelb l. in konz.

$K_2SO_4$ . — *o*-Carboxyphenylthiomilchsäure,  $C_{10}H_{10}O_4S$  (XIX.). Aus 1-Methyl-2-ketodihydrothionaphthencarbonsäureester durch Verseifung oder aus Thioalicylsäure und  $\alpha$ -Brompropionsäure. Weiße Blättchen oder Nadeln aus W., F. 195°; ll. in A., wl. in Bzl. Bei der Behandlung mit Äthyljodid und Natriumäthylat und darauf folgender Verseifung erhält man aus Oxythionaphthencarbonsäureester nebeneinander folgende beide Verb.: 2-Äthoxythionaphthencarbonsäure-1,  $C_{11}H_{10}O_5S$  (XX.). Derbe Prismen aus Methylalkohol, F. 158°; ll. in A., zwl. in Bzl. —  $\alpha$ -Carboxyphenylmercaptobuttersäure,  $C_{11}H_{12}O_4S$  (XXI.). Weiße Blättchen oder Nadeln aus W., F. 171—172°; ll. in A., wl. in Bzl. Entsteht auch aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Thioalicylsäure. — 2-Äthoxythionaphthen,  $C_{10}H_{10}OS$  (XXII.). Aus Äthoxythionaphthencarbonsäure durch Erhitzen. Angenehm riechendes, farbloses Öl. Goldgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ .  $Kp_{19}$  154°,  $D_{17}^{20}$  1,1591.

C. Derivate des Indoxyls. *Indoxylsäureäthylester*. Aus Phenylglycino-carbonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat, F. 116°. Liefert mit Dimethylsulfat und Alkali 2-Methoxyindolcarbonsäureäthylester-1,  $C_{12}H_{13}O_3N$  (XXIII.). Derbe Nadeln aus Lg., F. 92—93°; ll. in A. Liefert bei der Verseifung 2-Methoxyindolcarbonsäure-1,  $C_{10}H_9O_3N$  (analog XXIII.). Weiße Nadelchen aus 50%ig. Methylalkohol, F. 147—148° unter Gasentw.; ll. in A. und b. Bzl. Liefert beim Schmelzen 2-Methoxyindol,  $C_8H_9ON$  (XXIV.).  $Kp_{18-19}$  ca. 170°. Nadelchen aus Lg., F. 69—70°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bräunlichviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan braunrot. Liefert beim Erwärmen mit  $FeCl_3$  und  $HCl$  Indigo. Indoxylsäureäthylester liefert mit Methyljodid und Natriummethylat ein Gemisch, aus dem neben einer gelben Verb. unbekannter Zus. (F. 176°) ein Monomethylderivat,  $C_{12}H_{13}O_3N$  (gelbliche Flocken aus Pae., F. 58 bis 60°), und ein Dimethylderivat,  $C_{13}H_{12}O_3N$  (gelbe Krystalle aus Bzl., F. 91°), des Esters isoliert werden konnten. (LIEBIGS Ann. 393. 338—83. 5/11. [17/8.] 1912. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Madelung, *Über die Darstellung von  $\alpha$ -Indolcarbonsäure und 2,3-Dioxychinolin aus Oxal-o-toluidsäure. Über Indolsynthesen II.* (I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1128; C. 1912 I. 1835.) Bei der Alkoholatschmelze liefert Oxal-o-toluidsäure, wie zu erwarten, Indolcarbonsäure (F. 203°). Daneben tritt noch eine Verb. vom F. 257° auf, die wie die Indolcarbonsäure aus alkal. Lsg. beim Ansäuern ausgefällt wird, sich aber von dieser durch ihre Schwerlöslichkeit in Ä. oder Bzl. trennen läßt. Die Verb. ist ein Isomeres der Indolcarbonsäure; es ließen sich in ihr zwei OH-Gruppen nachweisen.  $FeCl_3$  bewirkt intensiv blaugrüne Färbung. Es ist anzunehmen, daß die OH-Gruppen o-Stellung einnehmen, daß also ein dem Brenzcatechin entsprechendes 2,3-Dioxychinolin vorliegt. Nun beschreiben FRIEDLÄNDER, WEINBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2681) ein 2,3-Dioxychinolin, das sie bei der Kalischmelze des 2-Oxy-3-chlorchinolins erhielten, das aber einen um mehr als 50° höheren F. besitzt und keine Farbrk. mit  $FeCl_3$  gibt. Bei der Nachprüfung hat sich gezeigt, daß eine von den genannten Autoren erhaltene und als Nebenprod. betrachtete Verb. mit dem 2,3-Dioxychinolin des Vfs. identisch ist; unter Umständen kann dieser Körper als Hauptprod. der Kalischmelze auftreten. Nach FRIEDLÄNDER, WEINBERG liefert das angebliche 2,3-Dioxychinolin mit  $PCl_5$  2,3-Dichlorchinolin; es hat sich herausgestellt, daß das erhaltene Prod. mit 2,3-Dichlorchinolin nicht identisch ist. — Die Synthese des 2,3-Dioxychinolins aus Oxal-o-toluidsäure ist ein weiteres Beispiel der direkten B. einer heterocyclischen Verb. aus einem aromatischen Amin mit o-ständiger Alkylgruppe u. entspricht derjenigen des Chinolins bei der Kondensation des o-Toluidins mit Glyoxal.

Oxal-o-toluidsäure, man bereitet durch vorsichtiges Erhitzen (bis 130°) von o-Toluidin mit wasserfreier Oxalsäure saures oxal-o-toluidsaures Toluidin und ver-

setzt dessen möglichst konz., h. Lsg. mit der berechneten Menge verd.  $H_2SO_4$ ; dichter Krystallbrei feiner Nadelchen. Das genannte Salz,  $(C_9H_9O_3N)_2C_9H_9N$ , bildet in W. wl. Krystalle. Für die Darst. des o-oxaltoluidsäuren K ist die vorherige Isolierung der S. unnötig; die Lsg. des sauren oxaltoluidsäuren Toluidins wird bis zur neutralen Rk. mit KOH versetzt, mit Ä. ausgeschüttelt u. eingengt; perlmutterglänzende Schuppen. — Zur Ausführung der Alkoholatschmelze dest. man am besten aus einer alkoh. Lsg. von K-Salz (1 Mol.) und Na-Alkoholat (nicht mehr als 2 Mol.) den A. schnell ab und bringt den Rückstand zum Schmelzfluß; zwischen  $340^\circ$  u.  $350^\circ$  erfolgt unter starkem Schäumen die Rk.; man nimmt in W. auf, kocht nach dem Abstumpfen der stark alkal. Rk. mit Tierkohle u. säuert an. Aus dem Rk.-Prod. läßt sich mit Bzl. *Indolcarbonsäure*,  $C_9H_7O_2N$ , ausziehen; Krystalle aus Bzl.; F.  $199-202^\circ$ . — Der in Ä. bezw. Bzl. unl. Rückstand, das *2,3-Dioxychinolin*,  $C_9H_7O_3N$ , krystallisiert aus h. A. in Form derber, kleiner Prismen vom F.  $257-258^\circ$ ; l. in h. A. und viel h. W., fast unl. in Ä., Bzl., Toluol. Zeigt die Eigenschaften einer ziemlich starken S. u. kann aus ihrer alkal. Lsg. nicht durch  $CO_2$  ausgefällt werden. Die Verb. besitzt auch basische Eigenschaften; sie ist in konz. HCl l., wird aber beim Verd. wieder ausgefällt. Sehr verd. Lsgg. werden durch  $FeCl_3$  grünlich blauschwarz gefärbt; ein Überschuß von Lsg. gibt mit wenig  $FeCl_3$  eine in W. unl. violette Fällung. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid werden 2 Acetylgruppen eingeführt. Das *Acetylierungsprod.*,  $C_{13}H_{11}O_4N$ , bildet lange, verfilzte Nadeln aus A.; F.  $211^\circ$ . — Beim Behandeln mit  $PCl_5$  liefert das Dioxychinolin in geringer Menge eine in W. unl. Verb. von starkem Chlorchinolingeruch; F.  $70-90^\circ$ . — Nach FRIEDLÄNDER, WEINBERG wurde *2-Oxy-3-chlorchinolin* aus 2,3-Dichlorchinolin u. verd. HCl im Rohr bei  $120^\circ$  hergestellt. Wird diese Verb. bei  $200^\circ$  der Kalischmelze unterworfen, so zeigt der alkohollösliche Teil alle Eigenschaften der aus Oxal-o-toluidsäure gewonnenen Verb. (F. 257°). Daß in dem über  $300^\circ$  schm. Rückstand nicht 2,3-Dioxychinolin vorliegt, wie jene Autoren es annehmen, geht daraus hervor, daß diese Verb. mit Phosphoroxychlorid im Rohr bei  $140^\circ$  nicht Dichlorchinolin vom F.  $104^\circ$  ergibt, sondern eine Verb., die in feinen Nadelchen krystallisiert; sintiert bei  $102^\circ$ , ohne indessen völlig zu schmelzen; zers. sich bei höherer Temp. unter teilweisem Sublimieren. Die Mischprobe mit 2,3-Dichlorchinolin zeigt erhebliche Depression. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3521—27. 7/12. [23/11.] 1912. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

Jost.

**C. Mannich und W. Krösche, Über ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd, Ammoniak und Antipyrin.** (Vgl. C. MANNICH, Apoth.-Ztg. 27. 535; C. 1912. II. 1052.) Zahlreiche SS. reagieren mit einer Lsg. von Hexamethylentetramin u. Antipyrin unter B. swl. Salze. So erhält man aus Hexamethylentetramin, Antipyrin u. HCl das Salz  $C_{36}H_{39}O_3N_7 \cdot HCl$ , welches auch, und zwar in noch besserer Ausbeute beim Mischen der Lsgg. von Antipyrin, Formaldehyd u.  $NH_4Cl$  entsteht. Gegen Alkalien ist diese Substanz recht beständig, dagegen wird sie durch sd. HCl in Formaldehyd,  $NH_4Cl$  u. Methylenbisantipyrin gespalten. Das Methylenbisantipyrin ist in dem Mol. des obigen Salzes nicht enthalten, sondern bildet sich erst sekundär aus Antipyrin u. Formaldehyd. Wird nämlich die Base  $C_{36}H_{39}O_3N_7$  mit Na-Disulfit u. schwefliger S. gekocht, so entsteht kein Methylenbisantipyrin, welches gegen Disulfit und  $SO_2$  völlig beständig ist, sondern Antipyrin. Die Rk. zwischen Antipyrin, Formaldehyd u.  $NH_3$  unter dem Einfluß von S. ist also eine umkehrbare:  $3C_{11}H_{13}ON_2 + NH_3 + 3CH_2O \rightleftharpoons C_{36}H_{39}O_3N_7 + 3H_2O$ . Es reagiert hierbei das in 4-Stellung befindliche H-Atom des Pyrazolonkernes, denn das Pyramidon vermag sich mit Formaldehyd u.  $NH_3$  nicht zu kondensieren, während Tolypyrin u. Homoantipyrin wie das Antipyrin selbst reagieren. — Das ganze Verhalten der Base

$C_{35}H_{39}O_3N_7$ , sowie deren Synthese läßt sich nur dann zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß das Antipyrin hier in seiner tautomeren Enolform reagiert und die Base das Trisantipyrylderivat des hypothetischen Trimethanolamins, das Trisantipyryltrimethylenamin,  $N(CH_2 \cdot O \cdot C_{11}H_{11}N_2)_3$ , ist.

Experimenteller Teil. Trisantipyryltrimethylenaminchlorhydrat,  $C_{35}H_{39}O_3N_7 \cdot HCl + 6H_2O$ , aus 24 g Antipyrin, 2,8 g Hexamethylentetramin, 60 ccm W. u. 8 ccm 38%ig. HCl, oder aus 3,8 g Antipyrin, 1,06 g  $NH_4Cl$ , 1,8 g 35%ig. Formaldehyd-lsg. u. 12 ccm W., weißes Krystallmehl aus A., F. lufttrocken  $178^\circ$ , ll. in Holzgeist u. h. A., schwerer in Chlf., swl. in W., Essigester u. Toluol, wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  wasserfrei u. schm. dann bei  $206^\circ$ . Trisantipyryltrimethylenamin,  $C_{35}H_{39}O_3N_7$ , derbe Krystalle aus Holzgeist, F.  $259-260^\circ$ , ll. in A., Holzgeist, Chlf., Aceton, wl. in Essigester, unl. in W. Krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol mit Krystallwasser und ist dann wenig beständig. Wird durch Erhitzen mit HCl in Formaldehyd, Methylenbisantipyrin u.  $NH_4Cl$ , durch Erhitzen mit Na-Disulfid und  $SO_2$ -Lsg. in Antipyrin, Formaldehyd und Ammoniak gespalten. Methylenbisantipyrindichlorhydrat,  $C_{23}H_{26}O_2N_4Cl_2 \cdot 3H_2O$ , durch Auflösen von 2 g Methylenbisantipyrin in 10 ccm 15%ig. HCl, derbe Krystalle aus 10%ig. HCl, F.  $120-125^\circ$ , l. in wenig k. W. mit stark saurer Rk., wird durch viel W. dissoziiert in HCl u. freie Base, läßt sich selbst im Vakuum über  $H_2SO_4$  nicht ohne gleichzeitigen Verlust von HCl trocknen. Monochlorhydrat,  $C_{23}H_{25}O_2N_4Cl \cdot 3H_2O$ , krystallisiert aus der Lsg. von 1 g des Dichlorhydrats in 1-2 ccm W. im Laufe von 24 Stdn. in großen, weichen, in wenig h. W. ll. Krystallen vom F.  $94-95^\circ$  aus, die über  $H_2SO_4$  wasserfrei werden u. dann bei  $100-110^\circ$  schm. Die Lsg. des Monochlorhydrats in der zehnfachen Menge Aceton scheidet nach einiger Zeit das wasserfreie Dichlorhydrat als weißes Krystallmehl, F.  $200-220^\circ$ , ab.

Tristolopyryltrimethylenamin,  $C_{39}H_{45}O_3N_7 \cdot 7H_2O$ , erhalten wie das Trisantipyrylderivat, derbe Krystalle aus verd. Holzgeist, F.  $220^\circ$ , ll. in A., Holzgeist u. Chlf., weniger in Aceton u. Essigester, unl. in Ä. u. W., wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  wasserfrei u. schm. dann bei  $214-215^\circ$ .  $C_{39}H_{45}O_3N_7 \cdot HCl + 6H_2O$ , kurze, derbe Spieße, F.  $100-105^\circ$ , ll. in Holzgeist, A., Chlf., Aceton u. W., schwerer in h. Essigester und Bzl., F. des wasserfreien Salzes  $191^\circ$ . Wird durch sd. verd. HCl in Formaldehyd, Methylenbistolopyrin u.  $NH_4Cl$ , durch Erhitzen mit Na-Disulfid und  $SO_2$ -Lsg. in Tolyppyrin, Formaldehyd und Ammoniak zerlegt. Methylenbistolopyrin,  $C_{33}H_{39}O_2N_4 \cdot 2H_2O$ , Krystalle aus 80%ig. A., F.  $183-186^\circ$ , wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  wasserfrei u. schm. dann bei  $190^\circ$ , ll. in HCl, A., Holzgeist, Chlf., h. Aceton u. h. Essigester, unl. in W. u. Ä.

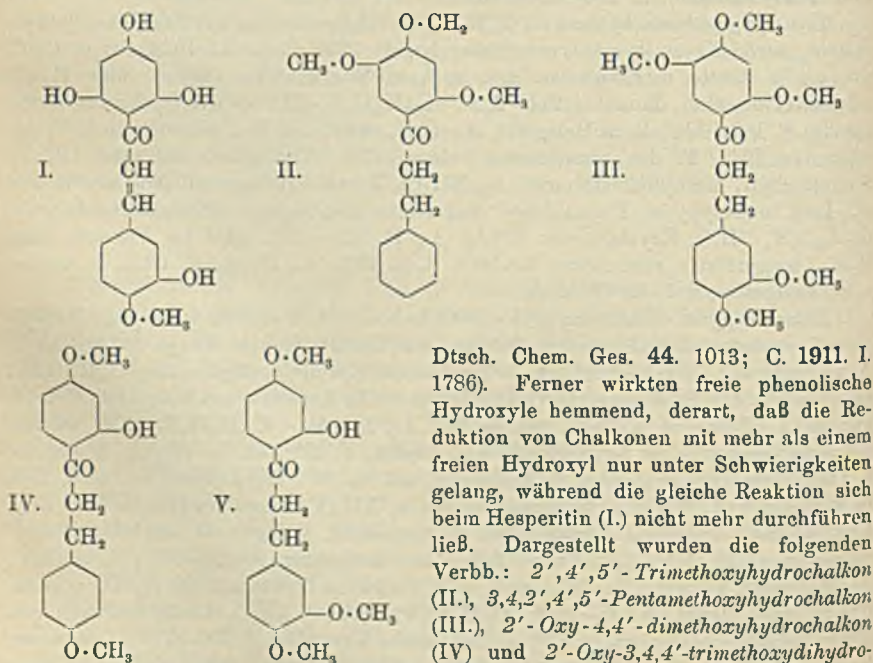
Homoantipyrin erhält man in wesentlich besserer Ausbeute, wenn man Methylphenylpyrazolon anstatt mit der gleichen, mit der  $2\frac{1}{2}$  fachen Menge Äthyljodid u. A. im Rohr auf  $130-160^\circ$  erhitzt. — Trishomoantipyryltrimethylenamin,  $C_{59}H_{45}O_3N_7$ , erhalten wie das Trisantipyrylderivat, kleine, weiße Krystalle aus Holzgeist, F.  $280^\circ$ , zwl. in A., Holzgeist u. Chlf., unl. in W., Ä., Aceton.  $C_{59}H_{45}O_3N_7 \cdot HCl$ , weißes, etwas hygroskopisches Krystallmehl aus Aceton, F.  $202^\circ$ , sl. in W., A., Holzgeist u. Chlf., schwerer in Aceton u. Essigester, unl. in A. Wird durch sd. verd. HCl in Formaldehyd, Methylenbishomoantipyrin u.  $NH_4Cl$ , durch Na-Disulfid und  $SO_2$ -Lsg. in Homoantipyrin, Formaldehyd u. Ammoniak zerlegt. — Methylenbishomoantipyrin,  $C_{25}H_{28}O_2N_4 \cdot H_2O$ , kleine Tafeln aus Essigester, F.  $120-130^\circ$ , ll. in Chlf., A., Holzgeist, schwerer in Bzl., swl. in Ä., wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  wasserfrei u. schm. dann bei  $105-106^\circ$ .  $C_{25}H_{28}O_2N_4 \cdot 2HCl + 3H_2O$ , durch Auflösen von Methylenbishomoantipyrin in 10%ig. HCl, derbe Krystalle, F.  $200-210^\circ$ , l. in wenig k. W. mit stark saurer Rk., wird durch viel W. dissoziiert, läßt sich nicht ohne gleichzeitigen Verlust von HCl trocknen. (Arch. der Pharm. 250. 647-67. 25/11. 1912. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

Richard Möhlan, *Bemerkung zur Konstitution des  $\beta$ -Anthrachinonylmethylacetylpyrazolons*. Nach Auffassung von FR. STOLZ sind die in Alkalien unl. Acylderivate der Arylalphylpyrazolone als 5-, die in Alkalien l. als 4 Pyrazolone anzusprechen. Hiernach ist das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2244; C. 1912. 11. 1121) beschriebene Pyrazolon als 1- $\beta$ -Anthrachinonyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3596. 7/12. [25/11.] 1912.) . BUSCH.

G. Bargellini und Mina Finkelstein, *Chalkone und Hydrochalkone*. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung vergl. BARGELLINI, BINI, Gazz. chim. ital. 41. II. 435; C. 1912. I. 826.) Vff. haben die Rk. der Chalkone mit  $H_2$  bei Ggw. von Platinschwarz genauer untersucht und nachgewiesen, daß dabei nur die C-C-Doppelbindung reduziert, die CO-Gruppe aber nicht verändert wird:

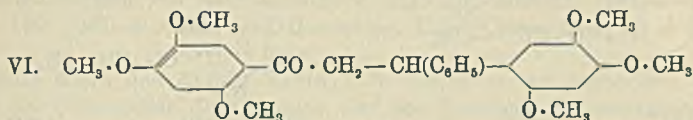


Die Rk. hat darum Bedeutung, weil sie auf einfachem Wege eine Körperklasse darzustellen gestattet, von der sich Vertreter, wie z. B. das Phloretin und wahrscheinlich auch das Naringenin, im Pflanzenreich zahlreich vorfinden. Vff. haben unter folgenden Bedingungen gearbeitet: Man fügt zur Lösung des Chalkons in Ä. oder A. die nötige Menge Platinschwarz (dargestellt nach LOEW, vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 289) oder Palladiumschwarz (bereitet durch Reduktion einer Palladiumchloridlösung mit Ameisensäure in Alkali) und leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen gereinigten und getrockneten  $H_2$ -Strom bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Chalkons ein. Dabei haben Vff. beobachtet, daß die Geschwindigkeit der Rk. auch abhängig vom Lösungsmittel ist, indem Bzl. und Aceton den Katalysator inaktiv machten (vgl. auch PAAL, Ber.



Experimenteller Teil. 1. 2',4',5'-Trimethoxychalon,  $(CH_3 \cdot O)_3 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot$

$\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. nach der Methode von STOCKHAUSEN, GATTERMANN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3536) aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Cinnamoylchlorid in  $\text{CS}_2$  bei Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ . Gelbe Nadeln aus A.; F. 116 bis  $118^\circ$ ; unl. in Alkali. Ist identisch mit der von REIGRODSKI und TAMBOR (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1967; C. 1910. II. 394) aus 2,4,5-Trimethoxyacetophenon und Benzaldehyd dargestellten Verb. Erwärmt man das Reaktionsgemisch aus Hydrochinontrimethyläther, Cinnamoylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  10–12 Stdn. auf dem Wasserbade, so entsteht neben sehr wenig Chalkon als Hauptprod. eine Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_7$ , der Vff. die Formel VI. zuschreiben, und deren B. sie aus der



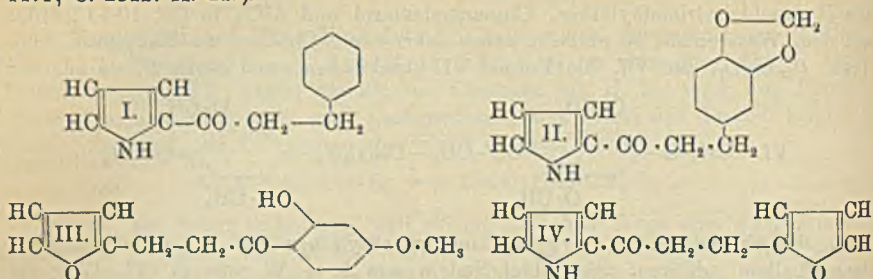
Einw. des überschüssigen Oxyhydrochinontrimethyläthers auf das primär entstandene Chalkon erklären. Sie bildet Nadeln aus A. + W. vom F. 127–128°; ist sl. in Chlf. und Bzl., l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hellgelber Farbe; addiert nicht Br in Chlf. (Gegensatz zu Trimethoxychalkon). 2',4',5'-Trimethoxyhydrochalkon (II.). B. durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  bei Ggw. von Palladiumschwarz in alkoh. Lsg. in der Wärme. Glänzende Nadeln aus A.; F. 105–107°; ll. in Chlf., Essigester, Bzl., Aceton und Ä., unl. in PAe.; l. sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hellgelber Farbe.

2. 3,4,2',4',5'-Pentamethoxychalkon. B. nach BARGELLINI, AVRUTIN (vgl. Gazz. chim ital. 40. II. 346; C. 1911. I. 216) aus Veratrumaldehyd in A. und 2,4,5-Trimethoxyacetophenon durch Kondensation mit wss. KOH. Gelbe Schüppchen aus verd. A.; F. 158°. Liefert durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  u. Platinschwarz in A., bezw. Ä. 3,4,2',4',5'-Pentamethoxyhydrochalkon (III.). Nadeln aus verd. A.; F. 115–117°; sl. in A., Chlf., Bzl. und Aceton, unl. in W. und PAe.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hellgelber Farbe l. — 3. Anisalpäonol, 2'-Oxy-4,4'-dimethoxychalkon,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ . B. nach v. KOSTANECKI, OSIUS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 322; C. 99. I. 745) durch Kondensation von Anisaldehyd und Päonol in A. mit 50% wss. KOH. Krystalle aus Methylalkohol; F. 113–114°. Gibt durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  u. Platinschwarz in A. 2'-Oxy-4,4'-dimethoxyhydrochalkon (IV.). Nadeln aus A. durch Ausfällen mit W.; F. 58–60°; ll. in A., Aceton, Chlf. und Bzl., unl. in W. u. PAe.

4. Trimethylbutein, 2'-Oxy-3,4,4'-trimethoxychalkon,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ , identisch mit der von PERKIN, HUMMEL (vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1468; C. 1905. I. 183) dargestellten Verb. Entsteht aber auch in geringerer Ausbeute bei Anwendung von Piperidinchlorhydrat als Kondensationsmittel. Gelbe Nadelchen aus A.; F. 155, bezw. 156–158°; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist orange-gelb. Liefert bei der Reduktion in A. (das Chalkon ist in Ä. swl.) 2'-Oxy-3,4,4'-trimethoxyhydrochalkon (V.). Nadelchen aus A. + W.; F. 78–79°; ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. u. Bzl., unl. in W. u. PAe.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit hellgelber Farbe l. Ist isomer mit dem Trimethyläther des Phloretins. (Gazz. chim. ital. 42. II. 417–26. 9/11. 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

G. Bargellini und E. Martegiani, Chalkone und Hydrochalkone. 3. Mitteilung. (2. Mitteilung s. vorsteh. Ref.) Im Anschluß an die früheren Arbeiten haben Vff. das Verhalten bei der Reduktion von Verb. vom Chalkontypus studiert, die an Stelle der Benzolkerne einen oder zwei Pyrrol- oder Furfurankerne enthalten. Die Reduktion wurde unter Verwendung von Palladiumschwarz und in alkoh. Lsg. in der Wärme ausgeführt. Dabei haben Vff. gefunden, daß auch bei sehr großem

Überschuß an Palladiumschwarz und tagelangem Einleiten von  $H_2$  in die Lsg. nur zwei Atome H unter Entfärbung der Reaktionsmasse an die für die Chalkone charakteristische chromophore Gruppe  $-CO \cdot CH=CH-$  (vgl. auch vorsteh. Ref.) addiert werden, während eine Hydrierung der heterocyclischen Ringe nicht beobachtet werden konnte (vgl. auch WILLSTÄTTER, HATT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1471; C. 1912. II. 249).



Experimenteller Teil. 1.  $\alpha$ -Cinnamoylpyrrol,  $\text{HN} \langle (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. aus Pyrrolmethylketon ( $\alpha$ -Acetylpyrrol) und Benzaldehyd in A. durch Kondensation mit 50%ig. wss. KOH. Gelbe, glänzende Nadelchen aus verd. A., F. 140–142°. Liefert bei der Reduktion die Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  (I); Nadelchen durch Ausfällen der h., alkoh. Lsg. mit W.; F. 70–71°; ll. in A., Bzl., Aceton u. Chlf., unl. in PAe. u. W. Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist farblos. — 2. 3,4-Methylenedioxy- $\alpha$ -cinnamoylpyrrol,  $\text{NH} \langle (\text{C}_6\text{H}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \langle (\text{O})_2 \rangle \text{CH}_2$ . B. durch Kondensation von  $\alpha$ -Acetylpyrrol und Piperonal in A. mit 50%ig. wss. KOH. Helligelbe Nadelchen aus h. A.; F. 148–150°; ll. in h. A., in Bzl., Aceton, Chlf. und Ä., unl. in PAe. u. W.; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist intensiv rot. Gibt bei der Reduktion die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  (II). Leichte Nadelchen, durch Ausfällen der h., alkoh. Lsg. mit wenig W.; F. 84–85°; l. in A., Bzl., Aceton und Chlf., unl. in PAe. und W.; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist farblos.

3. Furalpaeonol,  $\text{O} \langle (\text{C}_6\text{H}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2 \cdot (\text{O} \cdot \text{CH}_2)^4$ . B. nach COURANT und V. KOSTANEKI (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4032; C. 1907. I. 264) durch Kondensation einer w., alkoh. Lsg. von Paeonol und Furfural mit w. 50%ig. wss. NaOH. Gelbe Nadeln aus A.; F. 112°. Gibt bei der Reduktion die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (III). Nadelchen, aus der h., alkoh. Lsg. durch Ausfällen mit W.; F. 72–73°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton, unl. in PAe. u. W. — Fural- $\alpha$ -acetylpyrrol,  $\text{NH} \langle (\text{C}_6\text{H}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_3) \text{O}$ . B. durch Kondensation von  $\alpha$ -Acetylpyrrol und Furfural mit 50%ig. wss. NaOH in A. Gelbe Nadelchen, aus sd. verd. A.; F. 130–131°; ll. in A., Aceton und Chlf., unl. in PAe. und W.; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist intensiv rot. Liefert bei der Reduktion eine Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (IV). Nadelchen, durch Ausfällen der h., alkoh. Lsg. mit wenig W.; F. 70–71°; ll. in A., Bzl., Aceton und Chlf., unl. in PAe. und W. (Gazz. chim. ital. 42. II. 427 bis 432. 9/11. [8/8.] 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

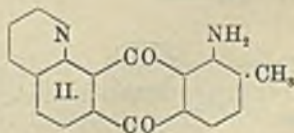
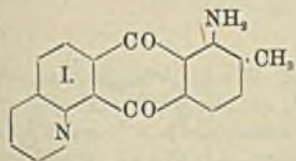
William James Sell, Die Einwirkung von Natriummethylat auf 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1193; C. 1912. II. 1127.) Beim Erhitzen von 2,3,4,5-Tetrachlorpyridin mit Natriummethylat im Rohr auf 205° entsteht 3,5-Dichlor-2,4-dioxyipyridin,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_2$ , Nadeln aus W., F. 294°, ll. in A., unl. in anderen organischen Fl. — Kocht man 20 g Tetrachlorpyridin 6 Stdn. mit einer Lsg. von 9 g Na in 150 cem Methylalkohol, so erhält man bei der Dest. mit Wasserdampf 3,5-Dichlor-2,4-dimethoxyipyridin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$ , Nadeln aus A., F. 57°, ll. in organischen Fl., unl. in W., während aus dem Rückstand



durch verd.  $H_2SO_4$  3,5-Dichlor-4-oxy-2-methoxyppyridin,  $C_6H_6O_2NCl_2$ , Nadeln aus 25%ig. A., F. 174—175°, ll. in A., swl. in k. W., und 2,3,5-Trichlor-4-oxyppyridin, F. 217—218°, gefällt werden; Methyläther entsteht nicht in deutlich nachweisbarer Menge. Verwendet man aber nur 80 ccm Methylalkohol, so entstehen beim Erhitzen auf dem Wasserbade Methyläther und fast nur 3,5-Dichlor-4-oxy-2-methoxyppyridin. — 3,5-Dichlor-2,4-dimethoxyppyridin und 3,5-Dichlor-4-oxy-2-methoxyppyridin werden bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 175° in 3,5-Dichlor-2,4-dioxyppyridin verwandelt, das auch aus 3,4,5-Trichlor-2-oxyppyridin und 2,3,5-Trichlor-4-oxyppyridin bei 4-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat auf 180° entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1945—49. Okt. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**Moritz Kohn und Arthur Klein**, *Ein Verfahren zur Darstellung der Chlorhydrate der Chlorojodide des Chinolins und des Pyridins*. Salpetersalzsaure Lsgg. von Chinolin vermögen in der Wärme beträchtliche Mengen Jod aufzunehmen und scheiden dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids,  $C_9H_7NClJ \cdot HCl$ , ab. Zur Darst. dieser Verb. trägt man überschüssige konz. HCl in kleinen Anteilen in eine 13 g Jod enthaltende, sd. Lsg. von 14 g Chinolin in 40 g W. + 20 g  $HNO_3$  ein. Glänzende, gelbe Krystalle (aus sd. HCl 1:1), F. 118—120°. Völlig beständig gegen sd. HCl, zers. sich mit sd. W. rasch unter Jodausscheidung; mit überschüssigem W. entsteht das weiße Chinolinchlorojodid,  $C_9H_7NClJ$ , Krystalle (aus A.), F. 156—157°. — In derselben Weise wie das Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids läßt sich das Chlorhydrat des Pyridinchlorojodids,  $C_5H_5NClJ \cdot HCl$ , darstellen. Gelbe Krystalle (aus h. HCl 1:1), F. 183°; stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit dem Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids überein. (Monatshefte f. Chemie 33. 967—70. 2/11. [4/7.\*] 1912. Wien. Chem. Lab. der Handelsakademie.) HÖHN.

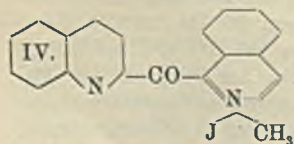
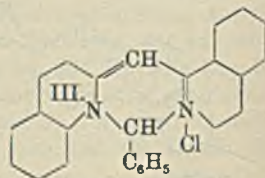
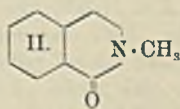
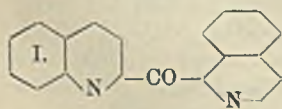
**A. Schaarschmidt und A. Stahlschmidt**, *Über 1-Amino-2-methylantrachinon- $\alpha$ -chinoline*. Das 2-Methylantrachinon gibt bei der Nitrierung zunächst das 1-Nitro-2-methylantrachinon u. bei der Dinitrierung zwei Isomere, von denen das schwerer l. Hauptprod. vom F. 252° in Analogie zu den Dinitroanthrachinonen als 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon und das leichter l. Nebenprod. vom F. 190° als 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon aufgefaßt werden. Die den Dinitroverb. entsprechenden Diaminokörper geben mit Glycerin das 1-Amino-2-methylantrachinon-5-chinolin bzw. -8-chinolin (I, bzw. II). Als Nebenprod. entsteht hierbei eine in Toluol wl. Verb., in der vielleicht ein Oxychinolin vorliegt.



1,5-Dinitro-2-methylantrachinon,  $C_{15}H_9O_6N_2$ . Neben der isomeren 1,8 Dinitroverb. aus 222 g 2-Methylantrachinon in 3 kg  $H_2SO_4$  von 66° Bé. mittels 200 g  $HNO_3$  (D. 1,4) in 500 g Schwefelsäuremonohydrat anfangs bei 20—30°, schließlich bei 60—70°. Man trennt die Isomeren durch Auskochen des Rohprod. mit Eg. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 251—252°. — 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 189—190°. — 1,5-Diamino-2-methylantrachinon,  $C_{15}H_{13}O_2N_2$ . Beim Kochen des 1,5-Dinitrokörpers in W. mit Schwefelnatrium. Rote, nadelige Plättchen aus Eg., F. 201—202°. — 1,8-Diamino-2-methylantrachinon. Aus dem 1,8-Dinitrokörper in W. mittels Schwefelnatrium. Rotbraune Nadeln aus Toluol, F. 206—205°; leichter l. als die 1,5-Verb. — 1-Amino-2-methylantrachinon-

*chinolin* (I.). Aus 1,5-Diamino-2-methylantrachinon in 78%ig.  $H_2SO_4$  mittels Glycerin bei 130—150° in Ggw. von Nitrobenzolsulfosäurelsg., welche durch Lösen von Nitrobenzol in Oleum von 25% erhalten wird. Dunkelrotbraune Nadeln aus Toluol, F. 206—207°, l. in Essigsäure und verd. Mineralsäuren mit blauer Farbe. Die bräunlichgelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich beim Verdünnen mit W. blau. Die in verd. schwefelsaurer Lsg. mittels  $NaNO_2$  erhaltene Diazolsg. gibt beim Erwärmen mit A. das schwach grünlichgelbe 2-Methylantrachinon-5-chinolin. Das Aminomethylantrachinonchinolin gibt mit Brom in Eg. ein Bromierungsprod., das aus Toluol als bräunlichrotes Krystallpulver erhalten wird. — Die bei der Darst. des Chinolins entstehende, in Toluol unl. Verb. stellt ein braunrotes Pulver dar. — 1-Amino-2-methylantrachinon-8-chinolin (II.). Aus 1,8-Diamino-2-methylantrachinon analog der 5-Verb. Dunkelrotbraune Krystalle aus Toluol, F. 100°; l. in Mineralsäuren mit violetter Farbe, leichter l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als die 5-Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3452—54. 7/12. [22/11.] 1912. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Vongerichten und W. Homann, *Die Konstitution des Isochinolinrots. II.* (I. Mitteilung siehe: VONGERICHTEN, KRANTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 128; C. 1910. I. 839.) Wie früher gezeigt, gibt Isochinolinrot (III.) bei der Oxydation mit  $CrO_3$  das  $\alpha,\alpha$ -Chinolyloisochinolyketon (I.), das beim Schmelzen mit KOH in Chinaldinsäure und Isochinolin gespalten wird. Glatter verläuft die Spaltung bei dem *Jodmethylat des Ketons* (IV.); dieses gibt bei der Oxydation mit Ferricyanalkalium in alkal. Lsg. Chinaldinsäure u. *N-Methylisochinolon* (II.). Ersetzt man bei der Isochinolinrot darst. das Isochinolin durch Chinolin, so entsteht in viel geringerer Ausbeute ein roter Farbstoff, der dem Isochinolinrot nahe verwandt zu sein scheint. Ebenso verhalten sich o- und p-Toluchinolin. Beim Ersatz des Chinaldins durch Lepidin entsteht kein Farbstoff. — Ob in der Base  $C_{19}H_{14}N_2$ , die A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 4) bei der Reduktion des Isochinolinrots mittels Schwefelammonium neben Benzylmercaptan erhielt, ein Chinolyloisochinolyketon vorlag, muß dahingestellt bleiben. Die Vf. erhielten weder durch Oxydation dieser Base ein entsprechendes Keton, noch bei der Reduktion des Chinolyloisochinolyketons die HOFMANNsche Base. Gegen diese Annahme sprechen auch die Gelbfärbung der Base, die geringe Basizität und der hohe F. — In der bei der Zinkstaubdest. des Farbstoffes von HOFMANN erhaltenen Base  $C_{17}H_{15}N$  könnte das Benzyl- $\alpha$ -methylisochinolin vorliegen. — Dem Isochinolinrot wird die Formel III. gegeben.

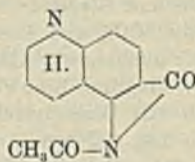
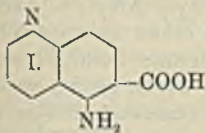


Das Isochinolinrot (III.) wird erhalten, wenn man Isochinolin, Chinaldin und  $ZnCl_2$  auf dem Wasserbade erwärmt, Benzotrichlorid hinzufügt und langsam auf 150° erhitzt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodd. werden die unveränderten Basen nach Zusatz von Kalk mit Wasserdampf abdestilliert, die

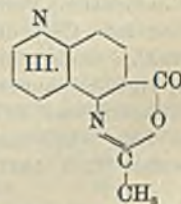
erhaltene Farbstofflsg. filtriert und mit HCl angesäuert, worauf der Farbstoff beim Erkalten kristallisiert. — Die bei der Spaltung des  $\alpha,\alpha$ -Chinolyloisochinolyketons entstehende N-haltige S. wird mit der Chinaldinsäure identifiziert. — *Jodmethylat*

des  $\alpha,\alpha$ -Chinolylisochinolylketons (IV.). Aus dem Keton u.  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr bei  $100^\circ$ . Tiefgelbe Nadeln aus W., zers. sich bei ca.  $120^\circ$ ; sl. in h. W. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{NaOH}$  eine in Bzl. mit gelber Farbe l. Fällung. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht eine Trübung, die von Gelb über Grün und Braun nach Rot umschlägt u. zuletzt sich aufhellt.  $\text{Ag}_2\text{O}$  gibt eine stark alkal. Lsg. — Jodäthylat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{J}$ . Krystalle aus absol. A. + Ä.; zers. sich bei ca.  $160^\circ$ . — Oxydiert man das aus dem Jodmethylat mittels Silbersulfat erhaltene Sulfat durch Ferricyankalium in alkal. Lsg., so erhält man neben der Chinaldinsäure das *N*-Methylisochinolon (II). Krystalle aus Lg., F.  $39-40^\circ$ . — Beim Erhitzen des Isochinolinrots mit alkoh. Schwefelammonium auf  $200^\circ$  im Rohr entsteht neben Benzylmercaptan eine Verb., die aus A. in goldgelben, bei  $231^\circ$  schm. Blättchen krystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3446—52. 7/12. [23/11.] 1912. Jena. Techn.-Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Marston Taylor Bogert und Harry Linn Fisher, *Die Herstellung und die Eigenschaften der 5-Aminochinolin-6-carbonsäure und einiger Derivate*. Verss., die 5-Aminochinolin-6-carbonsäure durch Oxydation des Nitrotoluchinolins und darauffolgende Reduktion der entstandenen Nitrosäure oder durch direkte Oxydation des Acetaminotoluchinolins zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Durch Kochen des Nitrotoluchinolins mit alkoh.  $\text{KOH}$  gelingt die Oxydation der Methylgruppe (vgl. DRP. 114839; C. 1900. II. 1092). 5-Nitro-6-methylchinolin (ana-Nitro-p-toluchinolin). Nach NOELTING u. TRAUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3655) durch direkte Nitrierung des p-Toluchinolins, sowie nach der SKRAUP'schen Rk. aus 2-Nitro-4-aminotoluol erhalten. Das etwas abgeänderte erste Verf. ist das bessere: 20 g p-Toluchinolin werden in 54 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) gelöst und die abgekühlte Lsg. unter Rühren mit 10 cem  $\text{HNO}_3$  (konz.) in 16 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konz.) versetzt. Nach 24 Stdn. wird das Gemisch auf Eis gegossen. Es resultiert ein gelber Nd. aus h. W., hellgelbe Nadeln vom F.  $116-117^\circ$  (unkorr.). Verss., durch Oxydation der Nitroverb. zu einer S. zu gelangen, sind fehlgeschlagen. — 5-Amino-6-methylchinolin (ana-Amino-p-toluchinolin). Durch Reduktion der Nitroverb. mit Eisen u. Essigsäure, F.  $135^\circ$  (korr.).



oder:

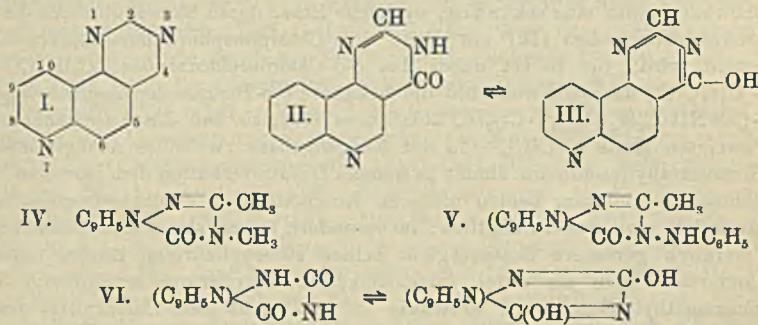


Acetylderivat, F.  $160^\circ$ , aus W. farblose Nadeln. Leicht verseifbar durch Mineralsäuren, sehr langsam verseifbar mittels Alkali. — Eine Oxydation der Methylgruppe gelingt nicht. — 5-Aminochinolin-6-carbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  = I. 50 g Nitrotoluchinolin werden in 125 g A. gelöst u. unter Rückfluß gekocht; 35 g  $\text{KOH}$  werden dem kochenden Gemisch nach und nach zugesetzt und noch 4 Stdn. gekocht. Der mit Wasserdampf von A. und flüchtigen Bestandteilen befreite Kolbeninhalt wird mit Essigsäure angesäuert, wobei zunächst ein brauner, flockiger Nd. ausfällt, dessen Zus. noch nicht ganz geklärt ist. Nach weiterem Ansäuern erhält man die S. in Form eines orangefarbenen oder rotbraunen Nd., der entweder körnig oder amorph ist. Die amorphe Form wandelt sich nach kurzer Zeit ebenfalls in die körnige um. F.  $218,5^\circ$  (korr.) unter Zers. (aus verd. Essigsäure). Aus W. in roten Nadeln. Ll. in Alkalien, Pyridin, Chinolin, Glycerin, Mineralsäuren, Ameisensäure, Eg., Essigsäureanhydrid; wl. in W., Methylalkohol, A. und Aceton; swl. in Bzl. oder Toluol; fast unl. in Ä., PAe., Chlf.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und Terpentinöl. Die meisten Lsgg. sind

rot. Eine neutrale wss. Lsg. gibt amorphe Ndd. mit wss. Lsg. folgender Salze.  $\text{BaCl}_2$ : hellbraun, wl.;  $\text{CaCl}_2$ : hellbraun, wl.;  $\text{CdJ}_2$ : hellbraun, ll.;  $\text{CuSO}_4$ : braun;  $\text{NiCl}_2$ : hellgrün; Indiumchlorid: hellbraun, wl.;  $\text{HgCl}_2$ : hellbraun, ll.;  $\text{AgNO}_3$ : gelbgrün. Beim Kochen mit Natronkalk resultiert 5-Aminochinolin. — *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Orangefarbenes Pulver, F. 264,7° (korr.) unter Zers. Swl. in  $\text{HCl}$ , ll. in W. mit schöner roter Farbe.  $\text{HCl}$  wird leicht sogar schon beim Stehen abgespalten. — *Methylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus W., schöne, glänzende, hellrote Nadeln. F. des wasserfreien Esters 245° (korr.) unter Zers. Der wasserfreie, sehr hygroskopische Ester stellt ein amorphes, scharlachrotes Pulver dar. Der Ester ist mehr oder weniger l. in W., Methylalkohol, A., Eg. und  $\text{HCl}$ ; unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. und mit verd.  $\text{KOH}$  (warm) leicht verseifbar. — *5-Acetaminochinolin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ . Aus dem Lactam durch Erwärmen mit verd.  $\text{KOH}$  und nachherigem Ansäuern mit verd. Essigsäure. Rosettenförmig angeordnete gelbe Nadeln. L. in A., verd. Essigsäure und in Mineralsäuren. F. 237° (korr.) unter Zers. — *Lactam der 5-Aminochinolin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  = II. oder III. Aus 5-Aminochinolin-6-carbonsäure und Essigsäureanhydrid. Aus Essigsäureanhydrid, dann aus Lg. Farblose, verzweigte Nadeln vom F. 190° (unkorr.). Mehr oder weniger l. in Bzl., Toluol, Essigsäureanhydrid, Lg., Chlf. oder  $\text{CCl}_4$ . Mit primären Aminen resultieren Naphthoisotriazine (siehe das folg. Ref.). — *5-Benzalaminochinolin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$  =  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ . Aus der Aminosäure und Benzaldehyd in Form rosettenartig angeordneter Nadeln. F. 221,4° (korr.) unter Zers. L. in A. und Chlf., wl. in Ä., praktisch unl. in W., PAe. oder Bzl. Ll. in wss. Alkalien, mit S. in Form weißer Flocken wieder ausfällbar. — *5-Hydrochinolin-6-carbonsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Aus dem Hydrochlorid der Aminosäure in  $\text{HCl}$ , verd. gelöst, u.  $\text{NaNO}_2$ . Ein dunkelgrüner, körniger Nd. wird nach dem Ansäuern gewonnen. F. 211,7° (korr.) unter Zers. Die Verb. besitzt einen angenehmen Geruch. In Alkalien mit dunkelgrüner Farbe l., in S. mit rötlichgrüner Farbe. Das mit Tierkohle gereinigte Prod. ergibt Rosetten von braunen Nadeln, die gereinigte S. löst sich in SS. und Alkalien mit gelbgrüner Farbe. L. in konz. oder verd.  $\text{HCl}$ , Eg., Alkalihydroxyden und -carbonaten, Pyridin, Chinolin und Glycerin; wl. in Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol, Bzl.,  $\text{CS}_2$ ; unl. in Ä., Chlf.,  $\text{CCl}_4$  und Aceton. Man erhält amorphe Ndd. mit  $\text{BaCl}_2$ : braungrün, wl.;  $\text{ZnCl}_2$ : dunkelgrün;  $\text{CdJ}_2$ : dunkelgrün;  $\text{CuSO}_4$ : braungrün;  $\text{HgCl}_2$ : braungrün;  $\text{AgNO}_3$ : olivgrün. Eine Veresterung der S. gelingt weder mit Alkohol und  $\text{HCl}$ -Gas, noch mit Dimethylsulfat. Mit Diazosulfanilsäure in alk. Lsg. erhält man eine rote Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1569—76. November [11/9.] 1912. New-York City. Columbia Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

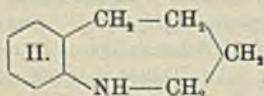
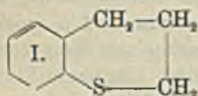
Marston Taylor Bogert und Harry Linn Fisher, *Die Synthese des 1,3,7-Naphthoisotriazins: Derivate eines neuen heterocyclischen Systems*. Aus der 5-Amino-6-carbonsäure, dem Acetylderivat und dem Lactam der letzteren haben Vff. analog der Synthese der Chinazoline (BOGETT, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 784; C. 1910. II. 231 und weitere Arbeiten) Derivate der 1,3,7-Naphthoisotriazine hergestellt. Die Nomenklatur des 1,3,7-Naphthoisotriazinkernes ist durch Formel I. angegeben. — *4-Keto-2,3-dihydro-1,3,7-naphthoisotriazin (4-Oxy-1,3,7-naphthoisotriazin)*  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$  (II. und III.). 1 g Aminochinolin-6-carbonsäure wird im zugeschmolzenen Rohr mit einem Überschuß von Formamid 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Das dunkle Einwirkungsprod. wird mit  $\text{NaOH}$  gekocht und nach dem Filtrieren mit  $\text{CO}_2$  ausgefällt. Durch nochmaliges Lösen in Alkali und Ausfällen mit Essigsäure erhält man glänzende, pinksalzfärbene Prismen, nach längerem Stehen werden die Salze hellbraun. F. 298,7° (korr.); l. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, Aceton, Chlf., Bzl. und wss. Alkali, praktisch unl. in Ä. oder  $\text{CCl}_4$ . — *2-Methylderivat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$  =  $\text{CH}_3(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2)$ . Aus dem Lactam der 5-Acetamino-6-carbonsäure beim Kochen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Aus

A. gelbe Nadeln, die über 300° schmelzen und triboelektrisch sind. L. in A., wl. in Aceton oder Pyridin, praktisch unl. in Ä., Chlf., CCl<sub>4</sub>, Bzl., CS<sub>2</sub>, PAe., NH<sub>4</sub>OH. In wss. Alkali l. und mit CO<sub>2</sub> wieder ausfällbar. Mit Phthalsäureanhydrid resultiert kein Phthalon. Mit einer diazotierten Benzidinlsg. erhält man einen braunen Nd. — *2-Styrylderivat*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH=CH(C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>). Aus dem 2-Methyl-derivat (1 g) und Benzaldehyd (1 g) mit wenig (3 Tropfen) Essigsäureanhydrid nach 3-stdg. Erhitzen auf 180°. Gelbes, krystallinisches Pulver; F. über 300°. — *2,3-Dimethylderivat*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> = IV. Aus dem Lactam der 5-Acetamino-6-carbonsäure und Methylamin nach längerem Kochen. Aus W. lange, gelbliche Nadeln, F. 178° (unkorr.). Die Verb. ist triboelektrisch und sl. in A. — *2-Methyl-3-äthylderivat*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Analog mit Äthylamin herstellbar. Hellgelbe Nadeln, F. 152,5° (unkorr.);



II. in W. und A. — *2-Methyl-3-n-propylderivat*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Gelbe Nadeln, F. 121 bis 122° (unkorr.); II. in W. u. A. — *2-Methyl-3-phenylderivat*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Rosetten grauer Nadeln, F. 263—263,5° (korr.); I. in A., Chlf., CCl<sub>4</sub> und Aceton, wenig I. in Ä. — *2-Methyl-3-p-anisylderivat*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Aus dem Lactam und p-Anisidin durch 1 $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 150° herstellbar. Durch Auskochen mit Toluol wird das Triazin in Lsg. gebracht. Aus Toluol u. dann aus A. gelbe, glänzende Platten vom F. 246,9—247,9° (korr.). L. in Aceton und Bzl., in Ä. und W. praktisch unl. — *2-Methyl-3-aminoderivat*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>. Aus dem Lactam und Hydrazinhydrat in 50%<sub>ig</sub>. wss. Lsg. Das Rohprod. wird mit verd. NH<sub>4</sub>OH-Lsg. gekocht, um unverändertes Lactam in das Triazin umzuwandeln, welches durch Auswaschen mit NaOH entfernt wird. Der unl. Rückstand wird in h. verd. Essigsäure gelöst und mit NH<sub>4</sub>OH ausgefällt. Farblose, flockige M., F. 256,7° (korr.). Triboelektrisch, sl. in W. u. unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — *2-Methyl-3-acetaminoderivat*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>: durch Acetylieren der vorhergehenden Verb. Aus W. farblose, flockige M., F. 268,5—269,5° (korr.), l. in A. — *2-Methyl-3-benzalaminoderivat*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Aus dem Aminoderivat und Benzaldehyd. Aus A. farblose, flockige, verzweigte Nadeln, F. 222,6° (korr.), die bei 250—260° wieder fest, u. dann bei 300° dunkel werden. — *2-Methyl-3-anilinderivat*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub> = V. Aus dem Lactam und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Schwachbraune Nadeln, F. 249,5 bis 250,5° (korr.). — *2,4-Diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,7-naphthoisotriazin (2,4-Dioxy-1,3,7-naphthoisotriazin)*, C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = VI. Gleiche Mengen 5-Aminochinolin-6-carbonsäure und Harnstoff werden zusammengeschmolzen. Aus der Schmelze wird das Dioxytriazin durch Kochen mit verd. NaOH-Lösung gewonnen. Aus dieser Lsg. wird die Verb. mit CO<sub>2</sub> oder Essigsäure ausgefällt. Die Verb. stellt ein gelbliches oder bräunliches Pulver vom F. über 300° dar. Swl. in W. oder in A. Mit diazotiertem Benzidin ergibt das Triazin eine dunkelrote, und mit Diazosulfanilsäure in alkal. Lsg. eine tiefrote Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1576—80. Nov. [11.9.] 1912. New York City. Columbia Univ. Chem. Lab.)      STEINHORST.

J. v. Braun und B. Bartsch, *Zur Kenntnis der cyclischen Imine. VI. Das Ringhomologe des Tetrahydrochinolins*. Der Parallelismus, der zwischen den cyclischen Iminen und den cyclischen Sulfiden aufgefunden worden ist, läßt für ein siebengliedriges Benzohexamethylenimin eine ähnlich große Bildungstendenz erwarten, wie für das sechsgliedrige Benzopentamethylensulfid (Thiochroman I.). Von den für die Darst. eines Benzohexamethylenimins in Betracht kommenden Verb.:  $o\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{Cl}$ ,  $o\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{Cl}$ ,  $o\text{-H}_2\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{Cl}$  und  $o\text{-CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{NH}_2$ , hat sich nur das  $o\text{-}\delta\text{-Chlorbutylanilin}$  aus dem bereits früher beschriebenen Lactam, bezw. Äthylester der  $\gamma\text{-}o\text{-Aminophenylbuttersäure}$  (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1834; C. **1907**. II. 38) über das  $o\text{-}\delta\text{-Oxybutylanilin}$ ,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{OH}$ , gewinnen lassen. Bei der HCl-Entziehung gibt das Chlorbutylanilin eine sekundäre, cyclische Base, deren Konstitution als die eines *Homotetrahydrochinolins* (II.) mit Hilfe des Chlorphosphoraufspaltungsverfahrens festgestellt wird. Sie liefert dabei das  $o\text{-}\delta\text{-Chlorbutylbenzanilid}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{Cl}$ , das sich weiterhin die bekannte  $\delta\text{-}o\text{-Benzaminophenylvaleriansäure}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , überführen läßt, so daß die Anwesenheit einer unverzweigten Kette  $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$  in der Ausgangsbasis zweifellos nachgewiesen ist. Das Homotetrahydrochinolin ähnelt in seinem Gesamtverhalten dem isomeren Tetrahydrochinalin und den beiden niederen Ringhomologen (Tetrahydrochinolin und Dihydroindol) ganz außerordentlich; insbesondere lassen sich keine Anzeichen für eine merklich geringere Beständigkeit seines siebengliedrigen Ringes finden. — Auf anderen Wegen als durch intramolekulare Alkylierung scheint die B. der Benzohexamethylenimine sehr schwierig zu sein. Aus dem Chlorhydrat des  $o\text{-}\delta\text{-Aminobutylanilins}$  kann durch Dest. das Homotetrachinolin nicht gewonnen werden; die Einw. von Methylat auf  $\gamma\text{-Phenylpropylamin}$  führt nicht zu einem Ringamin, sondern zu einem zähen, nicht unzers. destillierenden, hochmolekularen Produkt.



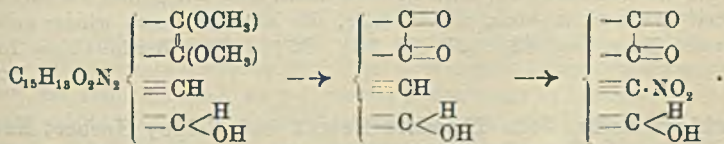
*o*- $\delta$ -Oxybutylanilin,  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Aus dem Lactam oder dem Äthylester der  $\gamma\text{-}o\text{-Aminophenylbuttersäure}$  mittels Na

und A., der über Ca vollständig getrocknet ist. Kp.<sub>13</sub> 180—183°. Ist nicht in ganz reinem Zustande gewonnen. —  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Dunkelrote Blättchen, schwärzt sich bei 168°; ist bei 175° geschmolzen; wird durch h. W. leicht zers. — *Pikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}_4$ . Krystalle aus A., F. 179°; ll. in A. — *Dibenzoylverb.*  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen aus Ä.-Lsg., F. 130°; l. in Äther, wl. in PAe. — *o*- $\delta$ -Chlorbutylanilin,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{Cl}$ . Das salzsaure Salz der Base erhält man beim Erwärmen des Oxybutylanilins mit konz. HCl. —  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Hellgelbe Blättchen, F. 182 bis 183°. — *Homotetrahydrochinolin* (II.). Bei schwachem Erwärmen des (rohen) salzsauren Chlorbutylanilins mit Alkalien. Krystalle, F. 32°; Kp.<sub>16</sub> 131—133°, Kp. 253—255°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0325; swl. in W.; bräunt sich bei längerem Stehen an der Luft; besitzt einen an Tetrahydrochinolin erinnernden Geruch; entfärbt nicht eiskalte  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Wird beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 180° nicht verändert. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Krystalle aus A., F. 186°. — *PtCl*<sub>4</sub>-Salz. Hellgelb, feinkörnig, schwärzt sich bei 192°, schm. bei 194°; swl. in W. — *Pikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$ . Gelbrote Nadeln aus A., F. 179°. — *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$ . Krystalle aus verd. A., F. 96°. — *Benzolsulfverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$ . Krystalle aus A., F. 109°; unl. in Alkalien. — Beim Erhitzen der Base mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Rohr auf 95° entsteht das quaternäre Jodmethylat, das in wss. Lsg. durch AgCl in das entsprechende Chlorid übergeführt wird. —  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{PtCl}_6$ . Hellgelb; F. 197°; wl. in h. W. — Oxydiert man die Benzoylverb. der Base in h., wss. Suspension mit  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. von Soda, so bleibt sie größtenteils unverändert, aus den erhaltenen Prodd.

läßt sich eine Verb.  $C_{18}H_{13}O_3N$  isolieren, in der vielleicht die *o*-Benzaminophenyl-essigsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , vorliegt; Krystalle aus W., F. 173°. — *δ*-*o*-Benzaminophenylbutylchlorid. Beim Erhitzen des Benzoylhomotetrahydrochinolin mit  $PCl_5$  auf 120—150°. Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 117°. Gibt beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 120° das oben erwähnte salzsaure *δ*-Chlorbutylanilin. — *δ*-*o*-Benzaminophenylvaleronitril,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$ . Man kocht die alkoh. Lsg. des Benzaminophenylbutylchlorids mit NaJ und setzt das erhaltene Jodid mit KCN un. Krystalle aus verd. A., F. 114°. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien die *δ*-*o*-Benzaminophenylvaleriansäure. — Bei der Einw. von Na-Alkoholaten auf das Benzaminophenylbutylchlorid entsteht Benzoylhomotetrahydrochinolin; ein Ersatz von Cl durch die Alkoxygruppen tritt nicht ein. Homotetrahydrochinolin wird beim Erhitzen mit Silbersulfat nicht verändert.

*o*-*δ*-Aminobutylanilin,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ . Aus dem *o*-Benzaminophenylbuttersäurenitril mittels Na + A. Stark basisch riechende Fl., Kp.<sub>14</sub> 172°. Weder die freie Base, noch ihr Chlorhydrat spalten beim Erhitzen  $NH_3$  ab. — *o*-*γ*-Chlorpropylbenzonitril,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot Cl$ . Aus salzsaurem Chlorpropylanilin durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupfereyanür. Öl, Kp.<sub>19</sub> 153°; flüchtig mit Wasserdampf. — *o*-*γ*-Chlorpropylbenzoesäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot Cl$ . Beim Erhitzen des Nitrils mit HCl im Rohr auf 150°. Krystalle aus verd. A., F. 79°. — *o*-*γ*-Phenoxypropylbenzonitril,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Aus dem Nitril mittels Phenolnatrium in A. Hellgelbes Öl, Kp.<sub>23</sub> 210°. — *o*-*γ*-Phenoxypropylbenzoesäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Aus dem entsprechenden Nitril mittels alkoh. KOH, F. 120°. Weder das Chlorpropyl-, noch das Phenoxypropylbenzonitril geben bei der Reduktion greifbare Mengen basischer Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3376—89. 7/12. [22/11.] 1912. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Hermann Leuchs und George Peirce, *Über Dihydrobrucinonsäure und Isobrucinolon.* (Über Strychnosalkaloide. XVI.) (XV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2653; C. 1912. II. 1657.) Durch die Darst. eines Essigsäureesters haben Vff. in vorliegender Arbeit den Nachweis eines alkoh. Hydroxyls in der Dihydrobrucinonsäure erbracht. — Um zu prüfen, ob die Dihydrobrucinonsäure und die Brucinonsäure als die beiden von der Brucinonsäure ableitbaren stereoisomeren Alkoholsäuren anzusehen sind, in welchem Verhältnis dann auch die aus ihnen erhältlichen Spaltprodd. Isobrucinolon und Brucinolon stehen müßten, haben Vff. einige beim Brucinolon ausgeführte Umwandlungen auch bei dem Isokörper untersucht (vgl. LEUCHS, BREWSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 203; C. 1912. I. 1025). Es ergab sich jedoch, daß der bei der Einw. von konz.  $HNO_3$  auf Isobrucinolon erhaltene Nitrokörper, der nach der früheren Formulierung dieser Rk. mit dem aus Brucinolon erhaltenen bei obiger Voraussetzung identisch sein müßte, von diesem verschieden war. Es ergab sich, daß in beiden Fällen der Austritt der H-Atome nicht aus dem alkoh. Hydroxyl erfolgt, sondern aus den phenolischen Hydroxylen unter Chinonbildung, wonach die Wrkg. der  $HNO_3$  in beiden Fällen durch folgendes Schema auszudrücken ist:



Acetyldihydrobrucinonsäure,  $C_{25}H_{29}O_9N_4$ , B. aus 1 g Dihydrobrucinonsäure mit 20 cem Essigsäureanhydrid und 0,2 g geschm. Natriumacetat bei Wasserbadtemp.;

vierseitige Prismen, aus sd. W., F. 235—238° ohne merkliche Zers.; enthält 1 Mol.  $H_2O$ , das es bei 100° im Vakuum über  $P_2O_5$  verliert; sl. in Chlf., Eg., ll. in absol. A. und Aceton, fast unl. in Ä. u. Essigester; l. in ca. 250 Tln. sd. W., ll. in verd. Bicarbonatlg. — Mit naszierendem Wasserstoff, aus Amalgam, oder Hydroxylamin war die Dihydrobrucinonsäure nicht in Rk. zu bringen, so daß eine Keto-Enolumlagerung bei der Acetylierung offenbar nicht vorliegt. — *Verb.*  $C_{19}H_{30}O_{10}N_2$  (vgl. auch Dissertation von L. E. WEBER, Berlin 1910), B. aus 3,5 g Dihydrobrucinonsäure beim Kochen mit 35 ccm Essigsäureanhydrid und Eintragen von 1,75 g wasserfreiem Natriumacetat; farbl., weißförmig abgerundete Prismen, aus 20 Raumteilen h. A., färbt sich von 260° an gelb und schm. unter Zers. bei 280—282°; sl. in Eg., Chlf., Aceton, zwl. in Essigester, A., wl. in Ä., unl. in W., k. verd. SS. u. Laugen; gibt die Brucinrk. Entsteht auch aus reiner Acetyldihydrobrucinonsäure beim Kochen mit  $\frac{1}{2}$  Tl. geschm. Natriumacetat u. 10 Tln. Essigsäureanhydrid. — *Verb.*  $(C_{13}H_{14}O_4N)_x$ , B. aus 24 g kryst. Brucinonsäure mit 120 ccm Essigsäureanhydrid u. 8 g geschm. Natriumacetat bei Wasserbadtemp.; Nadeln, aus 50 Volumteilen h., absol. A., F. 125—127° unter Aufschäumen, bildet mit A. die Nadeln zurück; sl. in Chlf., Aceton, zll. in Essigester, Eg., kaum l. in Ä., wl. in h. W., unl. in Soda, Laugen und sehr verd. HCl, zl. in  $\frac{2}{1}$ -n. S. Gibt die Brucinrk.

*Acetylisobrucinolon*,  $C_{22}H_{24}O_6N_2$ , B. aus 2 g Isobrucinolon mit 0,8 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; vierseitige Prismen, aus 40 Raumteilen absol. A., F. 281—283° (Zers.); sl. in Eg., Chlf., ll. in Aceton, wl. in A., verd. Essigsäure, swl. in W., kaum l. in Bzl., PAe. — *Isobrucinolonhydrat*,  $C_{21}H_{24}O_6N_2 + 5H_2O$ , B. aus 1 g Isobrucinolon mit 10 ccm konz. HCl (D. 1,19) bei Wasserbadtemp. u. Zerlegung des salzsauren Salzes (vierseitige Blättchen) mit  $\frac{1}{1}$ -n. Lauge; bräunliche, viereckige Prismen, aus 22 Tln. h. W., schäumt bei 205—208° auf, wird wieder fest, bräunt sich gegen 290° u. schm. wieder unter Zers. bei 310—315°; ll. in k., verd. NaOH und in sehr verd. HCl, zl. in absol. A., Eg., ll. in A., swl. in Chlf., kaum l. in Aceton; verliert im Vakuum über  $P_2O_5$  5 Mol.  $H_2O$ . — Sulfat,  $C_{21}H_{24}O_6N_2 \cdot H_2SO_4$ , vierseitige Prismen, färbt sich bei 235° braun, schm. unter starker Zers. bei 238°; kaum l. in organ. Mitteln, kaum in A., wl. in k., ll. in h. W.; Zusatz von  $H_2SO_4$  verringert die Löslichkeit. — Beim Erhitzen des Hydrats auf 215—225° wird das *Isobrucinolon* zurückgebildet, zeigte aber so eine geringere Löslichkeit in Essigsäure und eine etwas höhere Drehung:  $[\alpha]_D^{18} = +34^\circ$  (0,0247 g in 4,945 g Eg.-Lsg.).

*Nitrobisapomethyldehydroisobrucinolon*,  $C_{19}H_{15}O_7N_3$ , B. aus Isobrucinolon mit eiskalter  $HNO_3$  (D. 1,4); orangegelbe Nadeln, bräunt sich, schnell erhitzt, von 250° an, ist bei 340° völlig verkohlt; swl. in den meisten organ. Mitteln, wl. in h. A., Eg., anscheinend unter Zers.; l. in Laugen mit brauner, in h. Sodalslg. mit gelber Farbe. — *Nitrobisapomethylisobrucinolon*,  $C_{19}H_{17}O_7N_3$ , B. aus dem Nitrokörper in W. mit  $SO_2$ ; rotgelbe, prismatische Krystalle, aus h. W., bräunt sich von 240° an, ist bei 330° völlig verkohlt; wl. in sd. A. u. W., zll. in Eg. — *Nitrobisapomethylbrucinolon*,  $C_{19}H_{17}O_7N_3$ , B. aus dem Nitrochinon aus Brucinolon in W. bei Einw. eines  $SO_2$ -Stromes; gelbe Oktaeder, beim Auskochen mit W., verkohlt bei hoher Temp.; wl. in h. A. und W. (1 : 300); l. in konz. HCl mit gelber Farbe, in verd. Lauge mit brauner, in konz. mit violetter, die beim Ansäuern wieder gelb wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3412—20. 7/12. [22/11.] 1912. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

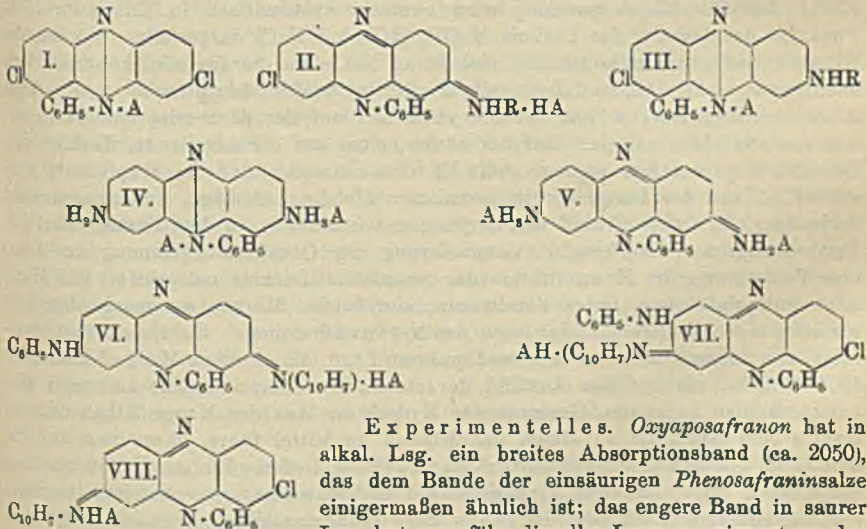
BUSCH.

Kathleen Balls, John Theodore Hewitt und Sidney Herbert Newman, *Studien in der Azinreihe*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 95. 577; C. 1909. I. 1997.) Um die die Fluorescenz der Safranine erregende Tautomerie (Ztschr. f. physik. Ch. 34. 15; C. 1900. II. 308) nachzuweisen, müßte gezeigt



werden, daß niemals zwei freie Aminogruppen gleichzeitig in der Molekel vorhanden sind, aber jede von ihnen in Rk. treten kann. Zugunsten einer stetigen oder intermittierenden p-chinoiden Konstitution der Phenylphenazoniumverbb. spricht die Unbeständigkeit solcher Derivate, bei denen eine p-chinoide Formulierung ausgeschlossen ist; diese wandeln sich leicht in solche Verbb. um, die in p-chinoider Form auftreten können. So kann schon in der Kälte in Dichlorphenylphenazoniumsalzen (I.) (A = Säurerest) ein Cl durch einen Basenrest ersetzt werden, womit die Möglichkeit chinoider Konstitution (II., III.) gegeben ist (die diagonale Bindung ist der o-chinoiden Struktur gleichwertig); das zweite Cl ist dann erst viel schwerer zu ersetzen. Dieses Verhalten erinnert an den Übergang von Phenosafranin in Safranin und Oxyposafranon (FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 399; C. 97. I. 644). In den Safraninen verliert ferner eine Aminogruppe ihre Funktionen, sobald die andere angegriffen ist; denn nur in konz. sauren Lsgg., welche das dreisäurige Salz enthalten, besitzen die *Safranine* zwei diazotierbare  $\text{NH}_2\text{-A}$ -Gruppen; das zweisäurige Salz enthält deren nur eine und muß demnach die Formel IV. oder V. haben. Ebenso reagiert Phenosafranin als einsäuriges Salz nur mit 1 Mol. Aldehyd, oder Tetramethylphenosafraninjodid nur mit 1  $\text{CH}_3\text{J}$ .

Verss. zum Beweise der Gleichwertigkeit der beiden Cl in Dichlorphenylphenazoniumsalzen (I.) hatten nicht den gewünschten Erfolg, da das Phenylaminochlorphenylphenazoniumnitrat mit  $\alpha$ -Naphthylamin zwar das Phenylamino- $\alpha$ -naphthylaminophenazoniumsalz (VI.) liefert, das  $\alpha$ -Naphthylaminochlorphenazoniumsalz aber Anilin bei gleichzeitiger Oxydation unter B. von Phenylamino- $\alpha$ -naphthylaminochlorphenylphenazoniumsalz (VII.) addiert, was durch eine chinoiden Konstitution des Naphthylaminderivats (VIII.) leicht erklärt werden kann.



Experimentelles. *Oxyposafranon* hat in alkal. Lsg. ein breites Absorptionsband (ca. 2050), das dem Bande der einsäurigen *Phenosafraninsalze* einigermaßen ähnlich ist; das engere Band in saurer Lsg. hat ungefähr dieselbe Lage u. erinnert an das des Dichlorphenylphenazoniumchlorids. Die letztere Übereinstimmung war zu erwarten, da doch *Oxyposafranonhydrochlorid* in Wahrheit *Dioxyphenylphenazoniumchlorid* ist, das vielleicht auch als p-chinoides Oxoniumsalz zu formulieren ist; *Oxyposafranon* dürfte eine zu schwache Base sein, um als ein Phenolbetain aufgefaßt zu werden. — Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus *Phenosafraninchlorid* in 10 Tln. sd. W. beim Schütteln mit 1 Mol. Benzaldehyd, Krystalle aus 50%ig. A.; Verb.  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$ , analog aus p-Oxybenzaldehyd, Krystalle aus W. — *Tetramethylphenosafraninchlorid*,

$C_{22}H_{13}N_4Cl$ , Krystalle aus W., erhält man, wenn man 15 g Nitrosodimethylanilinhydrochlorid in 160 g 50%ig. Essigsäure mit ca. 16 g Zn-Staub reduziert, 10 g Dimethylanilin, etwas Eg., 13,5 g Ammoniumdichromat in 30 cem W., nach  $\frac{1}{2}$  Stde. 7,5 g Anilin und wieder nach  $\frac{1}{2}$  Stde. 13,5 g  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  in 30 cem W. hinzugibt und dann 1 Stde. kocht; Jodid,  $C_{22}H_{23}N_4J$ , Nadeln, liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit  $CH_3J$  auf  $100^\circ$  Tetramethylphenosafraninjodidjodmethylat,  $C_{23}H_{26}N_4J_2$ .

Dichlorphenylphenazoniumchlorid,  $C_{18}H_{11}N_2Cl_2$  (FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 301; C. 98. I. 718); die Darst. wurde etwas modifiziert. — Phenylaminochlorphenylphenazoniumchlorid,  $C_{24}H_{17}N_3Cl_2$  (II., III.); Nitrat,  $C_{24}H_{17}O_3N_4Cl$ , Nadeln aus A. — Phenylamino- $\alpha$ -naphthylaminophenylphenazoniumnitrat,  $C_{34}H_{25}O_3N_5$  (VI.), aus 2,51 g Phenylaminochlorphenylphenazoniumnitrat und 1,44 g  $\alpha$ -Naphthylamin beim Schmelzen in 5 Min., bronzeglänzendes Krystallpulver aus A.; die alkoh. Lsg. ist tiefblau. —  $\alpha$ -Naphthylaminochlorphenylphenazoniumnitrat,  $C_{28}H_{19}O_3N_4Cl$  (VIII.), aus 3 g Dichlorphenylphenazoniumnitrat und 2,3 g  $\alpha$ -Naphthylamin beim Erwärmen in A., krystallinisch; die Lsg. in A. ist purpur und röter als die der Anilinverb.; die Absorption der beiden Verbb. schließt einen Unterschied in der Konstitution nicht aus. — Phenylamino- $\alpha$ -naphthylaminochlorphenylphenazoniumnitrat,  $C_{34}H_{24}O_3N_5Cl$ , aus 2 g  $\alpha$ -Naphthylaminochlorphenylphenazoniumchlorid und 2 cem sd. Anilin bei kurzem Erhitzen u. Eingießen der alkoh. Lsg. des Chlorids in verd.  $HNO_3$ , Krystallpulver aus A.; die Lsg. ist blauer als die des Ausgangsmateriales. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1840—52. Oktober 1912. London. Univ. East London College.)

FRANZ.

Filippo Bottazzi und E. D'Agostino, Über Oberflächenspannungen von Eiweißlösungen. II. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 221; C. 1912. II. 1290.) Die Oberflächenspannung wird nunmehr systematisch in Kurvenform als Funktion des Gehalts der Lsg. an NaOH, HCl und NaCl dargestellt. Werden die Kurven, bezogen auf konstanten Gehalt an NaCl und Serumalbumin, kontinuierlich aneinandergeschlossen, so daß jenseits des Nullwerts des Säuretiters die wachsenden Alkalititer beginnen, so hat die Tropfenzahl auf der Säureseite ein Maximum, das von zwei Minima, eines auf der Säure-, eines auf der Alkalseite, flankiert ist. Zur Deutung der Kurvenform stellt Vf. den Satz auf, daß die Tropfenzahl ausschließlich von der Menge der indissoziierten Molekeln abhängt, und zwar sowohl derjenigen des freien Eiweiß wie derjenigen seiner Salze, in dem Sinne, daß einer Vermehrung der Tropfenzahl (Verminderung der Oberflächenspannung der Lsg.) eine Vermehrung der Konzentration der genannten Molekeln entspricht. Das Maximum entspricht dem freien Serumalbumin, die beiden Minima der maximalen Dissoziation des Albuminchlorids, bezw. des Natriumalbuminats. Geht man vom Maximum aus, so muß man bei den verdünnteren Lsgg. eine größere Menge NaOH oder HCl zufügen, um auf den Zustand der maximalen Dissoziation zu kommen; dies entspricht den bekannten Gesetzen der Hydrolyse. Aus der Menge Alkali oder S., welche vom Maximum zu einem der Minima im Mittel führt, kann man auf ein Mol.-Gew. von etwas über 1000 für das Eiweiß schließen. Ein genaueres Studium der Kurven zeigt, daß das Albuminchlorid ein schwacher, das Natriumalbuminat ein mittelstarker Elektrolyt ist. Aus der Grundvorstellung werden auch noch einige sekundäre Eigenschaften der Kurven erklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 21. II. 561—72. 3/11. 1912. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) Byk.

N. Sieber, Wasserstoffsperoxyd als hydrolysierendes Prinzip. (Kurze Mitteilung nach Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 66. 554; C. 1912. II. 1937.) Ergänzend ist zu bemerken, daß die Stoffe, die durch  $H_2O_2$  im Autoklaven bei 3—6 Atm. u.  $143$ — $160^\circ$  gespalten werden, im allgemeinen bei verhältnismäßig schwacher Konzentration und entsprechender Verdünnung vollständig gelöst

werden, wie bei starker Konzentration u. geringeren Flüssigkeitsmengen. Weiterhin gibt das  $H_2O_2$  ein Mittel an die Hand, mit dem eine mehr oder minder tief greifende Spaltung und diesen entsprechende Produkte erzielt werden können. Die Verss. wurden mit *Cascin*, *Blutpigmenten*, *Hämoglobin* und seinen *Derivaten*, besonders *Hämin*, *menschlichen Haaren* und dem *Tuberkelbacillus* angestellt.

I. Casein. 2,0 g Casein geben mit 70 ccm  $1\frac{1}{2}\%$ ig.  $H_2O_2$  bei 2-stdg. Erhitzen in Autoklaven bei 6 Atm. u.  $160^\circ$  eine dunkelgelb gefärbte Fl. mit noch dunkler gefärbtem Bodensatz von 0,1016 g = 5,08%. Die Menge des Gesamt-N der Fl. beträgt 18,9%. 1 g Casein mit 100 ccm 0,1%ig.  $H_2O_2$  ergeben eine nicht ganz klare, schwach gelbe Fl. mit spärlichem Bodensatz; Gesamt-N-Gehalt der Fl. = 18,2%. 1 g Casein mit 100 ccm 1%ig.  $H_2O_2$  liefern eine klare farblose Fl. ohne Rückstand. Gesamt-N-Gehalt der Fl. = 19,6%. II. 1,0 g kryst. Hämoglobin gibt unter denselben Bedingungen mit 80 ccm  $1\frac{1}{2}\%$ ig.  $H_2O_2$  eine braun gefärbte Fl. mit einem Bodensatz. Der Gesamt-N-Gehalt der Fl. beträgt 8,13%. 0,5 g Hämoglobin geben mit 110 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  eine gelb gefärbte Fl. mit spärlichem dunkel gefärbtem Nd.; Gesamt-N-Gehalt der Fl. = 13,55%. 0,5 g Hämoglobin geben mit 150 ccm  $1\frac{1}{2}\%$ ig.  $H_2O_2$  eine kaum gelblich gefärbte, ganz klare Fl. ohne Rückstand; Gesamt-N-Gehalt = 21,4%. III. 0,2 g Hämin bleibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 60 ccm 3%ig.  $H_2O_2$  bei 3 Atm. und  $143^\circ$  fast unverändert; die kaum gelb gefärbte Fl. enthält 5,6% Gesamt-N. Das abfiltrierte Hämin wurde darauf 1 Stde. mit  $1\frac{1}{2}\%$ ig.  $H_2O_2$  bei 3 Atm. und  $143^\circ$  erhitzt. Die ziegelrote Fl. zeigte eine ölige Schicht von schwach gelblichgrüner Fluoreszenz; aus der Fl. schied sich nach längerem Stehen ein ziegelroter Nd. ab, so daß die Rk. der Einw. von HJ auf Acethämin bei Ggw. von Eg. (NENCKI, ZALESKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 997; C. 1901. I. 1202) ähnlich ist. Der Gesamt-N-Gehalt der Fl. beträgt 11,36%, so daß im ganzen 16,96% N in Lsg. gegangen sind.

Weiter wurde die Einw. des  $H_2O_2$  auf *menschliche Haare* und *Tuberkelbacillen* untersucht, wobei gleicherweise je nach Dauer der Einw. und Konzentration der Lsgg. verschiedene Reaktionsprodd. erhalten wurden. Mit Tuberkelbazillen wurden über 100 Verss. angestellt, von denen 12 im Original eingehend beschrieben sind. Es wurde allgemein eine Best. des Trockenrückstandes, des Gesamt-N-Gehaltes, des Ammoniak-N und des N der Aminosäuren vorgenommen. Aus den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß bei starker Verd. und kurzer Erhitzung mit  $H_2O_2$  eine Abscheidung von Fett, fast ohne Spuren einer Zers., erfolgte. In konzentrierten Lsgg. war der Gehalt an organischer Substanz sehr hoch (bis zu 90%), der N-Gehalt betrug dagegen nur 2,3—2,9%. Mit steigender Verdünnung sinkt der Gehalt an organischer Substanz fast um das Doppelte (bis auf 47%), umgekehrt wächst der N-Gehalt auf 15—22%. Temp. u. Erhitzungsdauer sind ohne wesentlichen Einfluß auf diese Ergebnisse. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 185—199. 10/10. [9/9.] 1912. St. Petersburg. Chem. Lab. d. kaiserl. Inst. f. experiment. Med.) FORSTER.

Sven Palitzsch und L. E. Walbum, *Über die optimale Wasserstoffionenkonzentration bei der tryptischen Gelatineverflüssigung*. Borsäurehaltige Gelatinelsgg. mit bekannter H-Ionenkonzentration wurden auf die gewünschte Temp. erwärmt, Trypsin zugesetzt u. nach Verlauf einer passenden Zeit wurden dann 5 ccm jeder Lsg. entnommen, in Reagensgläsern abpipettiert, die im voraus abgekühlt waren, und 1 ccm einer solchen HCl-Lsg., die die 5 ccm Gelatinemischung neutralisieren konnte, enthielten. Nach Stehenlassen im Eiswasser während 15 Min. wurden die Gläser herausgenommen u. der Verflüssigungsgrad beurteilt. Mittels dieser Methode wurde festgestellt, daß die optimale H-Ionenkonzentration der Gelatineverflüssigung bei  $30^\circ 10^{-8.9}$ , bei  $37^\circ 10^{-8.7}$ , bei  $45^\circ 10^{-8.1}$ , bei  $55^\circ 10^{-8.0}$  betrug (für eine 6%ig. Gelatinelsg. u. eine 0,4%ig. Trypsinlsg.). Mit steigender Temp. wird somit das auf

der alkalischen Seite gelegene Optimum gegen den Neutralpunkt hin verschoben. Aus den Verss. erhellt auch, daß die Verdauungsgeschwindigkeit bei der angewandten verhältnismäßig hohen Konzentration des Substrates erheblich schneller als proportional der Enzymkonzentration steigt. Aus einigen Verss., die zur Erläuterung der Wichtigkeit der Neutralisation angestellt wurden, ergab sich, daß borsäurefreie Gelatine schneller in neutraler als in alkalischer Lsg. erstarrt, wogegen borsäurehaltige Gelatinesgg. mit der gleichen Geschwindigkeit erstarren, ob sie alkalisch oder neutral sind. Bei einer deutschen Gelatine war die Erstarrungszeit der borsäurehaltigen, teilweise natrongespaltenen Gelatineslg. sogar kürzer in alkalischer als in neutraler Lsg. (C. r. des travaux du Laborat. de CARLSBERG 9. 200—36; Biochem. Ztschr. 47. 1—35. 30/11. [22/10.] 1912. Kopenhagen. CARLSBERG Lab.)

RONA.

## Physiologische Chemie.

Reinhard Beutner, *Die physikalische Natur bioelektrischer Potentialdifferenzen*. Nach LOEB und BEUTNER (Biochem. Ztschr. 41. 1; C. 1912. II. 521) ändern sich die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle zwischen einem Pflanzenteil und der wss. Lsg. eines Elektrolyten reversibel mit der Konzentration der Lsg., u. zwar in dem Sinne, daß mit steigender Verdünnung die Lsg. positiver wird. Für diese Tatsachen hat Vf. eine physikalische Theorie aufgestellt und dafür folgende Formel abgeleitet:

$$\text{Pot.-Diff. 1} - \text{Pot.-Diff. 2} = 58 \log \frac{c_1}{c_2} - 58 \log 1 + \frac{\sqrt{1 + 10^6 m^2 c_1^2}}{\sqrt{1 + 10^6 m^2 c_2^2}},$$

wo  $m$  durch die Beziehung gegeben ist:

$$\log \frac{1}{m} = \frac{\text{Grenzwert d. Pot.-Diff.} - \text{Pot.-Diff. für } c = \frac{1}{500}}{58}$$

Der Ableitung dieser Formel liegt, wie Vf. zusammenfassend darlegt, die Vorstellung zugrunde, daß ein vollständiger Umsatz zwischen einem Bestandteile der Membran u. dem Elektrolyten der Lsg. stattfindet, wobei ein in W. unl. Salz gebildet wird, das in der Membran in homogener Mischung enthalten ist (Eigengehalt der Membran). Außerdem sei der wss. Elektrolyt infolge einer minimalen Löslichkeit als solcher in der Membran enthalten; für das Verhältnis der Konzentration des Elektrolyts in der Membran zur Konzentration in W. wird das Verteilungsgesetz in der einfachsten Form angesetzt.

Die Formel läßt sich experimentell am Apfel gut bestätigen, wenigstens bei mittleren Konzentrationen; bei hohen erreicht die Potentialdifferenz einen Grenzwert, bei sehr niedrigen folgt sie einer einfachen logarithmischen Gesetzmäßigkeit.

Im Zusammenhang mit NERNST'S Theorie der Reizung erklärt dieses Verhalten bioelektrischer Potentialdifferenzen einige electrophysiologische Beobachtungen, wenn man annimmt, daß die mit den Konzentrationsänderungen des Elektrolyts einhergehenden Änderungen der Potentialdifferenz für die Erregung maßgebend sind. Jene Beobachtungen sind a) der verschiedene Reizwert entgegengesetzt gerichteter, gleich starker Stromstöße, b) die erregungshemmende Wrkg. konz. Salzsgg. Bei dieser Erklärung ist noch die Annahme gemacht, die sich durch gewisse Beobachtungen begründen läßt, daß die innerhalb der Gewebe befindlichen Membranen sich ähnlich verhalten, wie die hier untersuchten pflanzlichen Zellmembranen. (Biochem. Ztschr. 47. 73—96. 30/11. [26/8.] 1912. New-York. ROCKEFELLER Instit. of Medical Research.)

RIESSER.

**Wilhelm Stepp**, *Weitere Untersuchungen über die Unentbehrlichkeit der Lipide für das Leben. Über die Hitzezerstörbarkeit lebenswichtiger Lipide der Nahrung.* Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Alkohol-Ätherextrakte (aus Eigelb, Kalbshirn usw.), die ein lipoidfreies, für Mäuse ungenügendes Futter zu einer ausreichenden Nahrung ergänzen, verlieren diese Fähigkeit durch zweitägiges Kochen mit A. Diese hitzelabilen, lebenswichtigen Lipide werden auch im Gefüge einer natürlichen Nahrung durch Kochen mit A. zerstört: eine für Mäuse ausreichende Nahrung wird durch zweitägiges Kochen mit A. so verändert, daß alle damit ernährten Tiere sterben. Zweitägiges Erhitzen mit W. bewirkt gleichfalls tiefgreifende Veränderungen. Die durch Kochen mit A. u. W. an einem Mäusefutter verursachten Veränderungen lassen sich ausgleichen durch Zusatz von Lipiden, die unter Vermeidung höherer Temp. gewonnen sind. Die Verss. beweisen, daß der Mäusekörper gewisse Lipide aus seinen einfachsten Bausteinen nicht aufzubauen vermag. (Ztschr. f. Biologie 59. 366—95. 26/11. [24/9.] 1912. Gießen. Mediz. Klinik.)

RONA.

**Wm. Mo George**, *Das Vorkommen von Milchsäure in der Agave.* Vf. hat in der *Agave* (*Agava Sisalana*) Milchsäure nachgewiesen und durch das Bleisalz identifiziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1625—27. November. [19/8.] 1912. Honolulu, Hawai. Hawai Exp. Station.)

STEINHORST.

**Yoshio Tanaka**, *Über die Stärke des leimhaltigen Reis und seine Hydrolysierbarkeit mittels Diastase.* Die Stärke des leimhaltigen *Reis* *Oryza glutinosa* gibt mit Jod eine Rotfärbung. Die mikroskopische Unters. der Stärke, sowie die der Hydrolyseprodukte ergibt keine Unterschiede von der Stärke der gewöhnlichen Reiskörner. Die genannte Stärke enthält kein Amylodextrin, Erythro-dextrin wie auch keine Albuminoide, die nach einigen Forschern der Grund für die Rotfärbung mit Jod sein sollten. Nach Vf. ist die Besonderheit der Stärke der Grund für die Rotfärbung. Die Stärke löst bedeutend weniger Jod als andere, z. B. Kartoffelstärke. Eine weitere Eigenart ist die außerordentlich schnelle Hydrolysierbarkeit mittels Diastase zu Dextrin, wobei weniger Maltose als z. B. aus Kartoffelstärke gebildet wird. Vf. nimmt an, daß der Gehalt dieser Stärke an Amylopektin ein höherer als bei anderen Stärken ist, und das daraus gebildete Dextrin weniger schnell hydrolysiert wird. Vf. hat in verschiedenen Körnerfrüchten eine sich analog verhaltende Stärke gefunden, z. B. in Hirse, in „mochi-Kibi“ (einer leimhaltigen Varietät des *Panicum miliaceum* L.), in „morokoshi“ (*Andropogon Sorghum* Brot. var. *vulgaris* Hack.) und in „nieu Kaoling“ (leimhaltiger Varietät des *Kaoliang*). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 578—81. August. [12/2.] 1912. Tokio, Japan. Imperial Univ. Engineering Coll. Applied Chem. Dep.)

STEINHORST.

**E. Schulze und G. Trier**, *Über die allgemeine Verbreitung des Cholins.* Obgleich die Betaine häufiger in einzelnen Pflanzen vorkommen als die Alkaloide, ist ihr Auftreten im Pflanzenreiche als sporadisch zu bezeichnen. Dagegen wird in den Pflanzenextrakten stets die quaternäre Pflanzenbase Cholin aufgefunden, und zwar ist sie als solche in den Pflanzen enthalten. Das Cholin wurde durch Überführung in das Platinat u. Analyse desselben, in einzelnen Fällen außerdem noch durch Herst. des Aurats und dessen Analyse identifiziert. Es wurde ebenfalls nachgewiesen in der Kohlrübe (*Brassica napus*), in den Knollen und oberirdischen Teilen von Topinambur (*Helianthus tuberosus*), Schwarzwurzeln (*Scorzonera hispanica*), in Wurzeln und Blättern der Cichorie (*Cichorium intybus*), in Dahlienknollen (*Dahlia variabilis*), in Möhren (*Daucus carota*), in den Knollen der Sellerie (*Apium graveolens*), in den oberirdischen Teilen des Wiesensalbei (*Salvia pratensis*), in den

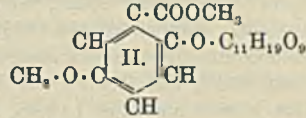
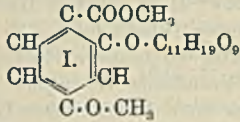
oberirdischen Teilen des Waldstachys (*Stachys sylvatica*), in *Betonica officinalis* u. im Sesamkuchen (*Sesamum indicum*). Außerdem wurden in den untersuchten Pflanzen folgende Verbb. aufgefunden: *Alloxurbasen* in Kohlrübe, Topinambur, Schwarzwurzeln, Cichorie, Dahlienknollen, Sellerie und Waldstachys; *Arginin*, das als Nitrat isoliert und durch Überführung in das Kupfersalz nachgewiesen wurde, (in manchen Pflanzen in beträchtlicher Menge): in der Kohlrübe (aus 25 kg Rüben 1 g Nitrat), Topinambur (aus 25 kg Knollen 0,63 g Nitrat), Schwarzwurzeln (aus 10 kg Wurzeln 3,6 g rohes Nitrat), Cichorie (aus 10 kg Wurzeln 0,76 g Nitrat) u. Dahlienknollen; *Histidin* in Topinambur und Schwarzwurzeln; *Trigonellin* in Schwarzwurzeln und Dahlienknollen; *Stachydrin* in *Betonica officinalis*; *Betaine* im Waldstachys und Topinambur (in letzterem in weit größerer Menge als Cholin). Schließlich wurde gemeinsam mit Cholin aus Sellerieknollen eine Verb. isoliert, deren Pt-Salz im k. W. zwl. ist. Über ihre Rkk. vgl. das Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 53—58. 10/10. [23/8.] 1912. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.)  
FÖRSTER.

Harry E. Sindall, *Handelszimt und Cassia*. Vf. bespricht die Herkunft der wichtigsten Handelssorten von *Zimtrinden*. In mehreren Tabellen ist der Gehalt verschiedener Rinden an Asche, flüchtigen u. nichtflüchtigen Ölen, Alkoholextrakt und Rohfaser zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 590—91. August. [4/5.] 1912. Amer. Journ. Pharm. 84. 496—99. November. 1912. Philadelphia. PA. Lab. WEIKEL und SMITH SPICE Co.)  
STEINHORST.

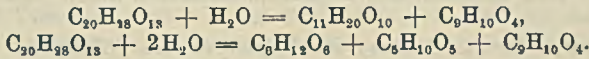
K. Gorter, *Chlorogensäure und Zuckersäure im Milchsafte*. Aus dem *Milchsafte von Castillea elastica* ließ sich *Chlorogensäure*,  $C_{33}H_{38}O_{16}$ , isolieren; die gleiche S. wurde mittels der  $FeCl_3$ -Rk. (Violettfröbung mit verd.  $FeCl_3$ -Lsg.) im *Milchsafte von Ficus elastica* nachgewiesen. Aus letzterem wurde ferner *d-Zuckersäure* isoliert; sie ist in dem *Milchsafte* als Mg-Salz enthalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 281 bis 286. 1/12. 1912. Buitenzorg, Java.)  
HENLE.

A. Goris, M. Mascré und Ch. Vischniac, *Primelglucoside und -öle*. (Vgl. A. GORIS und J. DUCHER, Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 536; C. 1907. I. 1058; A. GORIS und M. MASCRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 947; C. 1910. I. 187; Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 695; C. 1910. I. 750.) Zur Extraktion der Rohglucoside verfährt man, wenn es sich um die Darst. größerer Mengen handelt, derart, daß man das stabilisierte Wurzelpulver in Ggw. von  $CaCO_3$  mit sd. Aceton erschöpft, das Lösungsmittel abdestilliert, den Rückstand in W. aufnimmt, die Lsg. mit Ä. wäscht, bis sich dieser nicht mehr färbt, im Vakuum eindampft und den zurückbleibenden Extrakt mit wasserfreiem Essigester, dem 10% 95%ig. A. zugesetzt sind, behandelt. — Die Trennung der beiden Glucoside erfolgt auf mühsame Weise durch fraktionierte Krystallisation aus 95%ig. A. und wasserfreiem Essigester. — Die frischen Wurzeln von *Primula officinalis* lieferten 1‰, diejenigen von *Primula Kewensis* Hort. 2‰ Rohglucosid. — *Primverin*,  $C_{20}H_{28}O_{13}$  (I.), wasserfreie Krystalle, F. 203—204° (MAQUENNEScher Block), 206° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -71^{\circ} 53'$  (0,331 g gel. in 20 ccm W.), wl. in k. W., l. in A. und Aceton, swl. in wasserfreiem, leichter in wasserhaltigem Essigester. Wird durch verd. SS. in ein Mol.  $\beta$ -Methoxyresorecylsäuremethylester und 2 Mol. Monosen, durch das Enzym *Primverase* in  $\beta$ -Methoxyresorecylsäuremethylester und ein Mol. *Primverose* zerlegt. — Die *Primverose*,  $C_{11}H_{20}O_{10}$ , ist eine Biose, wasserfreie Krystalle aus Holzgeist oder 80%ig. A., bräunen sich bei 192°, schm. bei 209—210° (MAQUENNEScher Block). l. in W., 80%ig. A. und Holzgeist, zeigt Multitrotation,  $[\alpha]_D$  sofort nach der Lsg. = +23° 01', nach 24 Stdn. — 2° 03' (1,846 g gel. in 75 ccm W.), +23° 11', bezw.

—3° 17' (1,35 g gel. in 26 ccm W.), reduziert FEHLINGSche Lsg. augenblicklich in der Hitze, langsam in der Kälte, 0,0673 g entsprechen 77 mg Cu. Osazon, hellgelbe Nadeln, F. 204—207°, auf dem MAQUENNESchen Block: 224—226°, swl. in k. W., leichter in sd. W., l. in A., Holzgeist, Aceton, unl. in Ä. und Chlf. Das Mol. dieser Biase enthält eine Pentose, die wahrscheinlich mit einer Hexose vereinigt ist. Der  $\beta$ -Methoxyresorcylsäuremethylester schm. bei 49° und färbt sich mit verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. violettrot. Die Enzymspaltung vollzieht sich also im Sinne der Gleichung:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , während die Säurespaltung wie folgt verläuft:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ .



*Primulaverin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Krystallbüschel aus Essigester, Nadeln aus A., unl. in Bzl. und Chlf., leichter l. in W., A., Aceton, Essigester als das Primverin, F. 161° (MAQUENNEScher Block), 163° (korr.),  $[\alpha]_D = -66^\circ 65'$  (in W., c = 4,41). Liefert bei der Hydrolyse durch sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\beta$ -Methoxyresorcylsäuremethylester, *m*-Methoxysalicylsäuremethylester und die beiden Monosen des Primverins. Das Primulaverin ist demnach ein isomorphes Gemisch von Primverin mit dem wahren Primulaverin (II.), wclch letzteres aber bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Die Spaltung dieses wahren Primulaverins würde also wie folgt verlaufen:



Das äth. Öl der Wurzel von *Primula officinalis* besteht ausschließlich aus einem Gemisch der beiden obengenannten Ester, in welchem der Ester der  $\beta$ -Methoxyresorcylsäure (*Primulacampher* der früheren Autoren) vorherrscht. Das äth. Öl der Blüten enthält außer diesen beiden Estern einen unverseifbaren Stoff in einer Menge von 10—15% des Gesamtöles. — Die *Primverase* ist wahrscheinlich identisch, unbestreitbar aber sehr nahe verwandt mit der Betulase von *Gaultheria procumbens* L., *Betula lenta* L., *Monotropa Hypopitys* L. Alle diese Enzyme wirken auf die gleiche Gruppe von Glucosiden, bei deren Spaltung Salicylsäure- oder Oxysalicylsäureäther entstehen. Die *Primverase* scheint vor allem im zentralen Zylinder der Wurzel und bei den oberirdischen Organen in der Umgebung der Bast- und Holzbündel und in den Epidermiszellen des Kelches und vor allem der Blumenkrone abgelagert zu sein. Die Glucoside finden sich in allen Teilen der Wurzel. Die *Primverase* ist in den meisten Primulaceen enthalten; sie wirkt auf die Glucoside, welche denjenigen der *Primula officinalis* mehr oder weniger nahe stehen, unter Entw. verschiedener äth. Öle ein. Die Ericaceen und Primulaceen sind sich auch in bezug auf die Natur ihrer Enzyme und die chemische Konstitution ihrer Glucoside sehr ähnlich. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 577—98. Oktober. 648—70. November 1912; Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 6. 3—73. Oktober 1912.)

DÜSTERBEHN.

Carl P. Sherwin und Clarence E. May, *Der Zuckergehalt der Wassermelonen*. Vff. haben *Wassermelonen* untersucht, die süßer im Geschmack waren u. schneller faulten als die in Blooming, Indiana, gezüchteten. Die Melonen wurden auf den Gehalt an Zucker, sowie die Fähigkeit, A. und Essigsäure zu bilden, untersucht. Im Melonensaft, der 43% der Frucht betrug (47% war Rinde und 10% Fleisch),

wurden 5,5% reduzierender Zucker u. etwas über 1% Rohrzucker gefunden. Bei der Vergärung wurden eine 2,5%ige alkoh. Lsg. und eine 1,75%ige Essigsäurelsg. erhalten. Der Aschengehalt beträgt 0,25% des Saftes;  $\frac{1}{3}$  der Asche ist unl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 585—88. August. [24/1.] 1912. Bloomington, Indiana Univ. Dep. of Chem.) STEINHORST.

C. E. Bradley und H. V. Tartar, *Das Reifen des Hopfens*. Eine große Zahl von Hopfenproben wurde während der Reifezeit näher untersucht, u. zwar folgende Zahlen bestimmt: Feuchtigkeit, Wachs, Gesamtgehalt an Harzen, Gehalt an bitteren Harzen („alpha“ und „beta“ Harz), Gehalt an „alpha“ Harz (hartem Harz), sowie der Tanningehalt. Aus einer dem Original eingefügten Tabelle folgt, daß während der Reifeperiode ein allmähliches Steigen des Gehaltes an bitteren Harzen eintritt (vom 11/8. mit 8,44% auf 19,41% am 26/9.). Das Verhältnis von alpha- zu beta-bitterem Harz betrug am 11/8. 1:3,48, am 26/9. nur noch 1:1,30. Der Gehalt an Gammaharz, Wachs und Harz ändert sich während der Reifeperiode kaum. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 591—92. August. [22/4.] 1912. Corvallis, Oregon. Agric. Exp. Station.) STEINHORST.

Antonio Mazzotto, *Studien über die geformten Elemente bei einigen Vergiftungen durch Methämoglobin bildende Substanzen*. Es wird gezeigt, daß der von KRÖNIG (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 28. [1910]) vorgeschlagene morphologische Nachweis des *Methämoglobins im Blut* kein zuverlässiges Diagnosticum für Methämoglobin bildende Substanzen ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 315—24. 1/10. 325—52. 15/10. 1912. Modena. Inst. f. gerichtl. Medizin d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ryuta Usui, *Über die Bindung von Thymol in roten Blutzellen*. Die für die Atmung wichtigen unlöslichen Zellbestandteile, die Stromata, binden Thymol 7mal so stark als die übrigen Zellbestandteile, bezogen auf gleiche Stickstoffmengen; sie enthalten etwa die Hälfte des aufgenommenen Thymols. Die mit A. und Ä. von ihren Lipoidstoffen befreiten Stromata, die fast völlig aus Nucleinsäure und Histon bestehen, zeigen fast das gleiche Bindungsvermögen, so daß diese Stoffe die Aufnahme in den unlöslichen Zellbestandteilen bewirken. Auch im Blutserum sind Substanzen vorhanden, die mit Thymol reagieren. Erst durch Auflösung von 50 mg Thymol in 100 cem Serum erhält man eine Lsg. von der Konz. 0,015%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 175—84. 10/10. [5/9.] 1912. Heidelberg. Mediz. Klin.) FÖRSTER.

L. Michaelis und H. Davidsohn, *Die Abhängigkeit spezifischer Fällungsreaktionen von der Wasserstoffionenkonzentration*. Nachdem erwiesen ist (Biochem. Ztschr. 39. 496; C. 1912. I. 1804), daß die gegenseitige Fällung zweier amphoterer Kolloide in ganz bestimmter Weise von der H-Ionenkonzentration der Lsg. abhängig ist, schien es von Interesse, nachzuprüfen, ob die spezifischen *Fällungen, die ein Antigen mit seinem spezifischen Antikörper* erzeugt, die gleiche Abhängigkeit von der  $\text{CH}^+$  der Lsg. zeigen, wodurch auch diese Niederschlagsbildung sich als gegenseitige Kolloidfällung charakterisieren würde. Untersucht wurden die Agglutination der Typhusbacillen durch das Agglutinin eines Typhuserums und die spezifische Fällung von Hammelserum durch das Serum eines mit Hammelserum vorbehandelten Kaninchens. In beiden Fällen ergab die Untersuchung der Fällungsbildung bei verschiedener Konzentration der H-Ionen, daß diese in weiten Grenzen ohne Einfluß auf den Eintritt der *Agglutination, bzw. der Fällung* ist. Nur wenn die eine der reagierenden Komponenten in extremer Verdünnung gegenüber der anderen vorhanden ist, tritt ein Einfluß der H-Ionenkonzentration hervor, jedoch bei weitem nicht so scharf ausgeprägt wie bei den einfachen, unspezifischen Fäl-



lungen der einzelnen Kolloide. Eine Beziehung des Fällungsoptimums zum isoelektrischen Punkte der Komponenten der spezifischen Fällung ließ sich nicht feststellen. Alles dies spricht dafür, daß das Zustandekommen spezifischer Fällungen im wesentlichen durch spezifische chemische Affinitäten bedingt ist, während die elektrische Ladung der Komponenten höchstens eine untergeordnete Rolle spielt. (Biochem. Ztschr. 47. 59—72. 30/11. [26/10.] 1912. Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)

RIESSER.

C. Delezenne und S. Ledebt, *Neuer Beitrag zum Studium hämolytischer Substanzen, gebildet bei der Einwirkung von Schlangengiften auf Serum und auf Eivittelin*. Die aus Serum und aus Eivittelin unter dem Einfluß eines im Cobragift enthaltenen Ferments gebildete hämolysierende Substanz (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 81; C. 1911. II. 624) läßt sich gewinnen, wenn man eine Emulsion von Hühnereigelb mit Cobragift bis zur Entw. eines maximalen, an Pferdeblutkörperchen ausgewerteten hämolytischen Vermögens digeriert, die Emulsion im Vakuum trocknet u. mit Aceton erschöpft. Der getrocknete Rückstand wird mit k. absol. A. extrahiert u. die Lsg. mit Ä. gefällt. Die Ätherfällung ist ein weißes, fettiges Pulver, die in physiologischer NaCl-Lsg. eine schäumende, sehr stark hämolytische Lsg. darstellt. Dieses *Hämolysin* ist ein von Ölsäure bzw. ungesättigten Fettsäuren befreites Lecithin, welches noch gesättigte Fettsäuren u. Cholin enthält. Die früher beschriebene Umwandlung des Hämolysins in eine nicht hämolysierende Substanz bei andauernder Cobragiftwrkg. u. Ggw. von Serum vollzieht sich unter B. von unl. Ca-Stearinat u. -Palmitat. Diese Inaktivierung, welche ein sekundärer fermentativer Prozeß ist, erfolgt nur bei Ggw. von Serum. Dieses enthält eine als Coferment wirkende Substanz. Das Coferment ist dialysabel, gegen NaCl-Lsg. dialysiertes Serum ist unwirksam. Das dialysierte Serum wird wieder aktiv, wenn man das Dialysat, oder wenn man Cephalorhachidisfl. zum Hämolysegemenge fügt. Es wird ferner unwirksam bei Zusatz von Na-Citrat u. -Oxalat. Der Antihämolyseprozeß verläuft ferner auch positiv, wenn man Eigelbhämolysin mit Cephalorhachidisfl. oder mit Serumdialysat der Einw. des Schlangengiftes unterwirft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1101—3. [25/11.\* 1912.) GUGGENHEIM.

Richard Siebeck, *Über die „osmotischen Eigenschaften“ der Nieren*. Überlebende Froschnieren sind in isotonischen Lsgg. verschiedener Stoffe (Chloride u. Bromide des Na u. Li;  $\text{NaNO}_3$ ; KCl,  $\text{CaCl}_2$ , MgCl, in äquimol. Mengen gemischt, Rohrzuckerlsgg.) im Wassergleichgewicht; maßgebend für das letztere in diesen Lsgg. ist demnach der osmotische Druck. Je niedriger der osmotische Druck der Lsg., desto größer ist das Gewicht der Organe, desto größer das Volumen der (unversehrten) Nierenzellen. Alkalische oder saure Rk. hat solange keinen Einfluß auf das Wassergleichgewicht der Nieren, solange die Zellen intakt sind. Das Verhalten der Nieren erinnert demnach an das eines osmotischen Systems und gibt keinen positiven Anhaltspunkt für die Zurückführung des Wassergleichgewichtes auf Quellungsvorgänge. Die Volumenänderung der Nierenzellen ist aber viel geringer, als es der Änderung des osmotischen Druckes der umgebenden Lsg. entspräche. In isotonischer KCl-Lsg. nimmt das Gewicht der Nieren (bei Unversehrtheit der Nierenzellen) zu. Die Organe nehmen W. u. KCl ungefähr im Verhältnis der Lsg. auf. Der Vorgang ist noch nach 12—14 Stdn., wenn die Organe ihr Gewicht verdoppelt haben, vollkommen reversibel. In einer verdünnteren KCl-Lsg. nimmt das Gewicht der Nieren ebenso zu, wie in der isotonischen; in einer konzentrierteren nimmt es erst ab, dann zu. Die Grenzschicht der Zellen ist also für K durchlässig. Diese Durchlässigkeit ist von der umgebenden Lsg. abhängig. Durch zweiwertige Kationen (Ca, Mg) kann sie aufgehoben, durch ClNa u. Trauben-

zucker wenigstens herabgesetzt werden. Durch alkalische Rk. wird die Durchlässigkeit für K erhöht. Über weitere Einzelheiten bei anderen Salzlgg. vgl. Original. — Die Oxydationsprozesse in den überlebenden Froschnieren sind vom Wassergehalt der Zelle weitgehend unabhängig. Nieren, deren Struktur durch Gefrieren u. Auftauen zerstört ist, lassen noch einen deutlichen Sauerstoffverbrauch erkennen. Im allgemeinen ergibt sich aus den Verss., daß nur in ganz bestimmten Lsgg. das Wassergleichgewicht der Nierenzellen nur von dem osmotischen Drucke der Lsg. abhängig ist, in den meisten Lsgg. tritt bei gleichem osmotischen Drucke eine Wasseraufnahme oder -Abgabe ein, die nach Analogie der KCl-Wrkg. mit Wahrscheinlichkeit auf Salzaufnahme oder -Abgabe schließen lassen. Es ist auch auffallend, wie widerstandsfähig die Nieren gegenüber einer Änderung des Wassergleichgewichtes sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 443—521. 18/11. 1912. Heidelberg. Mediz. Klinik d. Univ.)

RONA.

Albert H. Schmidt, *Analyse einiger Fette des amerikanischen Büffels (Bison)*. Die verschiedenen Fettarten, wie Nieren-, Bauch-, Darmfett, des amerikanischen Büffels wurden untersucht. Auffallend ist die außerordentliche niedere Jodzahl von 29,45 beim Nierenfett. Sie ist durch die kleine Niere und die verhältnismäßig dünne Fettschicht um die Niere erklärlich. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei allen Büffelfettsorten ziemlich hoch 0,9—1,9%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 592. August. [1/3.] 1912. Chicago. Lab. of SULZBERGER and Sons Co.)

STEINHORST.

Henri Iscovesco, *Physiologische Eigenschaften einiger Lipide*. Die homo- und heterostimulativen Lipide einiger Organe. Die nach früheren Angaben (C. r. Soc. biol. 1911. II. 700 und 1912. I. 228 u. 258) dargestellten Lipide werden in homostimulative und heterostimulative unterschieden. Erstere sind spezifische Reizsubstanzen für das Organ, aus dem sie hergestellt worden sind; letztere wirken auch noch auf andere stimulat. In die 1. Gruppe gehören Lipide, welche aus Ovarien und Testikeln gewonnen wurden, während sich unter den Lipiden der Schilddrüsen solche fanden, die sich sowohl homo- als heterostimulativ (für Herz, Nebennieren, Genitalapparat, Tränendrüse) erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1104—7. [25/11.\* 1912].)

GUGGENHEIM.

Georges Rodillon (de Sens), *Die Morphogenie der keulensförmigen Pseudokrystalle in den Harnsedimenten*. Die in den Harnsedimenten sich findenden Pseudokrystalle von Biskuit-, Keulen-, Beil-, Sanduhrform etc. entstehen durch Ablagerung von Calciumoxalat, Calciumcarbonat, Tricalciumphosphat, Calciumsulfat, Ammoniumurat etc. auf Mikroben, insbesondere gewimperte Diplokokken und Diplobacillen, oder auf Infusorien. Diese Pseudokrystalle bilden also Versteinerungen von Mikroorganismen. Eine wesentliche Rolle bei der B. dieser Pseudokrystalle spielen auch die im Harn enthaltenen Kolloide, auf deren Ggw. auch die als Krystallbüschel, Rosetten, Fächer etc. bekannten Krystallformen komplexer organischer Verb., z. B. des Leucins, Tyrosins, der Osazone, Purine etc., zurückzuführen sind. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 670—76. November 1912.)

DÜSTERBEHN.

Rudolf Höber, *Ist die Lunge für Ammoniak undurchgängig?* Die Verss. des Vf. zeigen, daß entgegen den Angaben von R. MAGNUS die Lungen (von Kaninchen) in der Richtung von den Alveolen zum Blut für Ammoniak durchlässig sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 87—92. 25/11. 1912. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

L. Lattes, *Über die Aktivierung des Pankreassaftes*. In dem aus einer Fistel entnommenen Pankreassaft findet sich auch ohne Zusatz von Kinase freies proteo-

lytisches Ferment, welches auf Blutserum eine langsame Wrkg. ausübt. Durch Zusatz von Darmsaft wird jedoch die Proteolyse bedeutend aktiviert, so daß sie schon innerhalb viel kürzerer Zeit beendet ist.  $\text{CaCl}_2$  und die sogenannten leukocytären und bakteriellen Kinasen haben keine Wrkg. auf den Verlauf der Proteolyse. In frischem Pankreas findet sich das Ferment im selben Zustande, wie beim Pankreassaft. Während der Autolyse des Pankreas bilden sich aktivierende Kinasen, thermolabile Substanzen, die jedoch gegen Wärme widerstandsfähiger sind als das proteolytische Ferment und so durch geeignetes Erhitzen von diesem getrennt werden können. Die in dieser Weise gewonnenen Kinasen unterscheiden sich in keiner Hinsicht vom Darmsaft. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 293—314. 1/10. 1912. Turin. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Reuß und Ernst Weinland, *Über die chemische Zusammensetzung der Aalbrut unter verschiedenen Bedingungen.* Vff. analysierten die Aalbrut, die 1. ohne jede Fütterung bei  $18,8^\circ$  gehalten wurde, 2. ohne Fütterung bei  $12,5^\circ$ , 3. bei  $12,5^\circ$  und dabei mit Daphnien gefüttert wurde. Die Dauer der Verss. betrug 50 Tage. Die Ergebnisse sind in Tabellen (vgl. Original) niedergelegt. Der prozentische Gehalt an Trockensubstanz nahm in allen drei Reihen zu (von  $13,22\%$  auf  $16,67\%$ ). Für N, Asche und  $\text{CaO}$  wurden bezw. in 100 Teilen fettfreier Trockensubstanz gefunden vor dem Vers.  $15,45$ ,  $14,44$ ,  $4,46$ ; bei Hunger und  $18,8^\circ$   $13,42$ ,  $26,48$ ,  $11,04$ ; bei Hunger und  $12,5^\circ$   $14,39$ ,  $21,79$ ,  $8,47$ ; bei Fütterung und  $12,6^\circ$   $14,75$ ,  $16,91$ ,  $5,84$ . Der Glykogengehalt der Trockensubstanz ist prozentisch am höchsten bei den Tieren zu Beginn ( $0,77\%$ ), sinkt bei den Hungertieren stark (bis auf Spuren) ab; auch bei den gefütterten ist er prozentisch geringer als zu Beginn ( $0,66\%$ ). Die Temperaturerhöhung von  $6,3^\circ$  erhöht den Fettverbrauch auf mehr als das Doppelte. Die Zunahme an  $\text{CaO}$  deutet auf eine Aufspeicherung von Kalk aus der Umgebung hin. Nähere Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 59. 283—96. 7/11. [30/7.] 1912. München. Physiolog. Inst. d. Univ. u. tierärztl. Hochschule.) RONA.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Chemie des Embryos. I. Mitteilung. Der durch Formol titrierbare Gesamtaminostickstoff in der embryonalen Muskulatur der Säugetiere.* Nach der S. 180 beschriebenen Methode wurde der Gesamtaminostickstoff (Gesamtaminosäuren, Mono- und Diaminosäuren) der Muskulatur des Ochsenembryos bestimmt. Der Gesamtaminostickstoff in der embryonalen Muskulatur ist geringer als in der Muskulatur des ausgewachsenen Tieres. Die Quantität des Aminostickstoffs der ersten Entwicklungsperioden (1. bis 4. Monat) ist nur halb so groß wie die des ausgewachsenen Tieres, für weiter vorgerückte Perioden (4.—6. Monat) liegen die Zahlen dazwischen. Wie beim ausgewachsenen Tiere ist der Stickstoff der Monoaminosäuren in der Embryonalperiode höher als der der Diaminosäuren. Auch auf die gleichen Mengen Gesamtstickstoff bezogen, ist der durch Formol titrierbare Stickstoff der Aminosäuren im Embryo geringer als im ausgewachsenen Tiere; er ist um so geringer, je weniger die Entwicklung des Embryos vorgeschritten ist. Die gefundenen Werte für den durch Formol titrierbaren Amino-N ( $a$  = Monoaminosäuren-N,  $b$  = Diaminosäuren-N) sind in Prozenten der bei  $110^\circ$  getrockneten Muskelsubstanz: für Embryo (1.—4. Monat)  $5,62\%$  ( $a$  =  $3,66\%$ ,  $b$  =  $1,96\%$ ), für Embryo (4.—6. Monat)  $7,34\%$  ( $a$  =  $4,65\%$ ,  $b$  =  $2,69\%$ ), für ausgewachsene Tiere  $10,01\%$  ( $a$  =  $6,31\%$ ,  $b$  =  $3,70\%$ ). (Ztschr. f. physiol. Chem. 81. 143—54. 10/10. [30/8.] 1912. Neapel. Chem.-physiol. Abt. d. zoolog. Station.) FÖRSTER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Chemie des Embryos. II. Mitteilung. Der freie durch Formol titrierbare Aminostickstoff in der Muskulatur des*

*Ochsenembryos.* Die Best. des freien Aminostickstoffs wurde nach dem S. 182 beschriebenen Verf. vorgenommen; die Extraktion erfolgte an dem bei 70 bis 80° getrockneten Muskelpulver. Der gesamte freie durch Formol titrierbare Aminostickstoff, der in 100 g der bei 110° getrockneten Muskelsubstanz enthalten ist, ist beim Embryo bedeutend höher als beim ausgewachsenen Tiere. Auf den frischen Muskel bezogen, zeigt sich der Gehalt an freiem Aminostickstoff in der embryonalen Muskulatur geringer als in der des ausgewachsenen Tieres, ein Umstand, der durch den beträchtlichen Wassergehalt des fötalen Muskels bedingt ist. — In der embryonalen Muskulatur scheinen die Monoaminosäuren vorzuherrschen. Die gefundenen Werte für den freien durch Formol titrierbaren Amino-N (a = Monoaminosäuren-N, b = Diaminosäuren-N) sind in Prozenten der bei 110° getrockneten Muskelsubstanz: für Embryo (1.—3. Monat) 0,344% (a = 0,302%, b = 0,042%), für Embryo (4.—5. Monat) 0,331% (a = 0,219%, b = 0,112%), für ausgewachsene Tiere 0,267% (a = 0,074%, b = 0,193%). (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 155—62. 10/10. [30/8.] 1912. Neapel. Chem.-physiol. Abt. der zoolog. Station.)  
FÜRSTER.

J. P. Langlois und G. Desbouis, *Über die Dauer der Lungenzirkulation.* Während die Geschwindigkeit der Lungenzirkulation durch die physiologischen Veränderungen des Blutdruckes, des Herzrhythmus u. der Respiration nicht wesentlich beeinflusst wird, resultierten bei verschiedenen experimentellen Eingriffen erhebliche Variationen der Durchströmungsgeschwindigkeit. Bei Asphyxie ist die Durchströmungsdauer erheblich verlängert. Adrenalin beschleunigt die Zirkulation bei kleiner Dosis ( $\frac{1}{40}$  mg), bei größerer (1 mg) wirkt es verlangsamt. Digitalin beschleunigt in therapeutischen Gaben, bei toxischer Dosis verzögert es die Zirkulation. Chloroform vermindert, Äther vergrößert die Geschwindigkeit des Lungenkreislaufes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1107—10. [25/11.\*] 1912.)  
GUGGENHEIM.

Viktor Weizsäcker, *Arbeit und Gaswechsel am Froschherzen. 3. Mitteilung. Ruhestoffwechsel, Frequenz, Rhythmus und Temperatur.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 147. 135; C. 1912. II. 1138.) Der Ruhestoffwechsel des Froschventrikels beträgt bei 20° 0,065—0,164 ccm O<sub>2</sub> pro g und Std. Bei höheren und niederen Temp. ändert sich derselbe um Beträge, die etwa der R.G.T.-Regel entsprechen. Bei einer mittleren Herz Tätigkeit von ca. 30 Schlägen pro Min. u. einem Anfangsdruck von 3—5 mm Hg beträgt der Ruhestoffwechsel 4—12% des Arbeitsstoffwechsels. Mit zunehmender Schlagfrequenz (15—40) nimmt der O<sub>2</sub>-Verbrauch zunächst in der Zeiteinheit zu; wenn die Frequenz so hoch wird (40—80), daß sie von einer starken Abnahme von Schlagvolumen und Arbeit der einzelnen Kontraktionen begleitet ist, dann erreicht auch die Oxydationssteigerung ihre Grenze. Über die Beziehung zwischen Reiz und chemischer Funktion läßt sich sagen, daß nicht die Zahl der Erregungen für die Größe des O<sub>2</sub>-Verbrauchs maßgebend ist, sondern daß derselbe nahe Beziehungen zum mechanischen Effekt besitzt. Die Erhöhung der Temp. bewirkt eine Erhöhung des Arbeitsstoffwechsels sowohl bei gleichbleibender als bei mit der Temp. steigender Schlagfrequenz. Bei gleichbleibender Frequenz und Erwärmung nimmt der Stoffwechsel zu, ohne daß die Arbeit zunimmt. Auch im Falle steigender Frequenz nimmt die Oxydation in höherem Maße zu wie die Arbeit. Die Temperaturerhöhung (zwischen 5—30°) ist demnach von einer Abnahme des Quotienten Arbeit : O<sub>2</sub>-Verbrauch begleitet. Die Temperaturkoeffizienten das Verhältnisses Arbeit : O<sub>2</sub>-Verbrauch sind somit stets kleiner als 1, im Durchschnitt 0,74. — Bei gleichbleibender Arbeit ist der Temperaturkoeffizient der Oxydation = 1,6, im Durchschnitt wesentlich kleiner als die VAN'T HOFFSche Zahl. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 535—63. 18/10. 1912. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.)  
RONA.

**E. S. London**, *Aus Anlaß der Mitteilung von Otto Folin und Henry Lyman: Proteinstoffwechsel vom Standpunkt der Blut- und Gewebsanalyse; Resorption vom Magen aus.* (Journ. of Biol. Chem. 12. 259; C. 1912. II. 1224.) Vf. hält die von FOLIN und LYMAN angewandte Methodik zur Lsg. der Frage über die Resorption der Nahrungssubst. vom Magen aus aus folgenden Gründen für nicht einwandfrei: 1. Aus den Verss. kann ein direkter Schluß nicht auf die Vorgänge in den Magenwandungen gezogen werden, da bei der Versuchsanordnung aus dem Blutstrom nicht der übrige Verdauungskanal ausgeschlossen werden kann, da selbst bei Abwesenheit von Speiseresten zeitweise eine Resorption selbstverdauter Säfte erfolgt; zudem ist die Abscheidung von Verdauungssäften bei längerer Narkose besonders reichlich. — 2. Im Falle des Kreatinins, wo die direkte Analyse keine sichere Resorption aus dem Magen ergibt, zeigte der Nichteiweiß-N höhere Zahlen (53 mg auf 100 ccm) als bei der Resorption des Peptons (40 mg auf 100 ccm). — 3. Durch die Unterbindung des Pylorus, die eine äußerst schwere Verletzung des Tieres darstellt, sind anormale Bedingungen geschaffen, unter denen leicht eine zwangsweise Sekretion stattfinden kann, die im normalen Prozeß der Nahrungsaufnahme nicht auftritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 283—84. 22/10. [24/9.] 1912.) FÖRSTER.

**K. Inouye**, *Über die Entstehung des Kreatins im Tierkörper.* Bei Autolyseverss. mit Leberextrakt, bei der GÖTTLIEB u. STANGASSINGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 52. 1; C. 1907. II. 421) die Neubildung von Kreatin aus einer unbekanntem Substanz feststellten, wurde bei Zusatz von Arginin eine Vermehrung des Kreatins beobachtet. Ebenfalls wurde bei Durchleitung der überlebenden Leber von Katzen, die 3 Tage gehungert hatten, mit RINGERScher mit Sauerstoff gesätt. Lsg., der Arginin zugefügt war, regelmäßig eine Zunahme des Gehalts an Kreatin u. Kreatinin beobachtet. Bei Durchleitung der Leber mit RINGERScher mit Sauerstoff gesätt. Lsg., die kein Arginin enthielt, trat stets Abnahme des Gesamtkreatinins ein, da ohne Zusatz von Arginin als Vorstufe die Kreatinzerstörung immer die B. überwiegt. Die geringe Zunahme an Kreatin, die in beiden Versuchsreihen eintritt, ist in der auf die Neubildung folgenden ausgiebigen Zerstörung des Kreatins und in der intensiven Arginasewrkg. zu suchen, durch die das zugesetzte Arginin in anderer Weise abgebaut wird. Die Resultate sprechen dafür, daß sich ein Teil des Kreatins im Tierkörper unter Methylierung des Arginins bildet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 71—79. 10/10. [23/8.] 1912. Heidelberg. Physiol. und pharmakolog. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

**Ernst Heilner und Rudolf Schneider**, *Über den schützenden Einfluß des Komplementes (Alexin) auf den Eiweißstoffwechsel.* Vff. fassen ihre Ergebnisse in den folgenden Sätzen zusammen. Das Komplement (Alexin) steht höchst wahrscheinlich in Beziehung zum Eiweißstoffwechsel, u. zw. im Sinne einer Schutzwrkg. Die Ggw. des Komplementes ist notwendig für den normalen Ablauf der Eiweißzersetzung. Beim Schwinden des Komplementes steigt die Eiweißzers. erheblich an. Das Komplement darf als Schutzferment im Sinne E. HEILNERS angesprochen werden. — Bei hungernden Tieren tritt die Regeneration des durch Injektion von artfremden Erythrocyten geschwundenen Komplementes nicht oder viel später ein als bei normalen Tieren. Dies dürfte auf einer Erschöpfung (Schädigung) der das Komplement produzierenden Zellen beruhen. Die Anschauung R. SCHNEIDERS, daß das Komplement (Alexin) nicht von einer bestimmten Zellgruppe abstammt, sondern ein Prod. des Gesamtzellstoffwechsels ist, wird durch diese Unters. weiter gestützt. Nach Injektion von 6 g artfremder Blutkörperchenaufschwemmung ist die Harnmenge auffällig vermehrt, im Gegensatz zu der normalen Harnwasserausscheidung nach Zufuhr derselben Menge einer arteigenen Blutkörperchenaufschwemmung. Eine

Erklärung für dieses streng gegensätzliche Verhalten kann nicht gegeben werden. (Ztschr. f. Biologie 59. 321—34. 26/11. [13/9.] 1912. München. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

J. Plesch, L. Karczag und B. Keetman, *Das Thorium X in der Biologie und Pathologie*. Gemessene Lösungen von Thorium X, einem Zerfallsprodukt des Thoriums, wurden intravenös, subcutan u. per os an Menschen u. Tiere verabreicht u. dabei das Verhalten im Organismus, die Giftigkeit u. der Einfluß auf verschiedene physiologische und pathologische Vorgänge festgestellt. Die Messung der Lsgg. erfolgte durch Best. der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Strahlung. (Über die Methodik vgl. das Original.) Von dem aufgenommenen Thorium X bleibt mehr als 80% im Körper zurück. Die Speicherung erfolgt vorzugsweise (zu 64%) in den Knochen. Die übrigen Organe enthalten, mit Ausnahme der Leber, nur geringe Mengen. Ähnliche Resultate waren bei einem Versuch mit Radiumbromid erhalten worden. Die Verteilung wurde durch Best. der Strahlung in den einzelnen Organen ermittelt. Die Giftigkeit der Thoriumpräparate wechselt je nach den Versuchstieren. Frösche von 30—40 g vertrugen 1000 elektrostatische Einheiten. Mäuse von 10—16 g starben von 20 elektrostatischen Einheiten, Meerschweinchen von 150—200 g von 30—150 Einheiten. Auch Hunde und Kaninchen zeigten innerhalb weiter Grenzen variierende Giftwerte. Für einen Menschen von 60 kg berechnet sich eine letale Dosis von 10000 elektrostatischen Einheiten, doch kann bei individueller Idiosynkrasie bereits die Hälfte tödlich wirken. Zu therapeutischen Zwecken soll die Dosis von 1000 Einheiten nicht überschritten werden.

Die eingespritzten Thorium-X-Mengen stehen bezüglich ihres Gewichtes in der 8. Dezimale eines Grammes. Man hat also kaum eine andere Wrkg., als die radioaktive in Betracht zu ziehen. Die Wrkg. erklärt sich durch die intensive Energieabgabe bei der B. der Umwandlungsprodd., der Thoriumemanation, des Thorium A, B, C, Ci, D aus den im Körper abgelagerten Thorium-X-Depots. Fermente (Trypsin, Hefe) u. Bakterien (Bac. coli) wurden durch wechselnde Stärke u. Einwirkungs-dauer der Aktivitäten nicht beeinflußt. Die Allgemeinsymptome bei Verabreichung an den Menschen variierten sehr. Bisweilen zeigten sich Exulcerationen, Pigmentierungen, Hypertrichiasis, bei kleinen Dosen waren keine solchen Wrkgg. zu beobachten. Die Atmung wird bei Gesunden nicht beeinflußt, hingegen bei cardialer Dyspnoe u. bei Pneumonie, der Blutdruck wird deutlich gesenkt, der respiratorische Stoffwechsel gesteigert. Das Präparat kam zur klinischen Verwendung bei Stoffwechsel-, Zirkulations-, Blut- und Infektionskrankheiten. Über die Resultate vgl. das Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 1—84. 19/11. 1912. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Th. A. Maass und J. Plesch, *Wirkung des Thorium X auf die Zirkulation*. Am isolierten Froschherz wurde festgestellt, daß das Thorium X ebenso wie Radiumemanation einen ausgesprochenen Einfluß auf das Kaltblüterherz ausübt, wesentlich durch Vermehrung der diastolischen Dehnbarkeit des Herzens. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 85—94. 19/11. 1912. Berlin. II. Med. Klinik der Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Pappenheim und J. Plesch, *Experimentelle und histologische Untersuchungen zur Erforschung der Wirkung des Thoriums X auf den tierischen Organismus*. Nach den histologischen Befunden läßt sich die Gesamtheit der Thoriumwirkung zurückführen auf eine Gefäßerweiterung mit Stauungshyperämie, verknüpft mit Blutungen und Zellschädigung. Danach ist das Thorium X zunächst ein Gefäßzellgift, dann ein Gift für die Leukoeytenformen des Knochenmarks, sowie für die myelaischen Nieren- und Leber epithelien. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 95—107. 19/11. 1912. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**O. Loewi**, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie des Herzvagus*.  
 I. Mitteilung. *Über den Einfluß von Chloralhydrat auf den Erfolg der Vagusreizung*. Chloralhydrat, das imstande ist, die Intensität der Reizbildung für die Schlagfolge des Herzens zu beeinträchtigen, verlängert den Stillstand des Kaninchenherzens bei Vagusreizung. Dies deutet darauf hin, daß die Ursache des Wiederbeginnes der Herztätigkeit während fortdauernder Vagusreizung in einer durch die Vagusreizung hervorgerufenen Funktionssteigerung der reizbildenden Apparate beruht.

II. Mitteilung. *Über die Bedeutung des Calciums für die Vaguswirkung*. Geringgradige Ca-Entziehung durch kleine Oxalattmengen steigert im Gegensatz zu hochgradiger oder totaler beim Warmblüter die Erregbarkeit für elektrische Reizung, und zwar schwach die des Nervus pelvicus, deutlich die der Chorda tympani und auf lange die des N. vagus. Diese Erregbarkeitssteigerung ist durch Ca nicht zu hemmen. Die Muscarinwrkg. am Froschherzen kommt im Gegensatz zu elektrischer Vagusreizwrkg. auch an dem durch NaCl-Durchspülung oder Oxalatvergiftung Ca-arm oder -frei gemachten Froschherzen zustande. Die Pilocarpin- und Muscarin-vaguslähmung bei Säuger und Frosch wird durch Ca nicht beeinflusst.

III. Mitteilung. *Vaguserregbarkeit und Vagusgifte*. Zwischen der Wrkg. elektrischer Vagusreizung einerseits, des *Pilocarpins* und *Muscarins* andererseits ergab sich eine derartige Analogie, daß man die letztere als Vagusreizung auffassen kann. Der Sitz dieser Reizung wird in die Nervenmuskelverbindung verlegt. Die Analogie erstreckt sich auf die Änderung der Erregbarkeit des Vagus, namentlich auf die Aufhebung der hemmenden Vaguswrkg. Sie kommt wie im Verlaufe der Vergiftungen so auch während elektrischer Vagusreizung vor und ist nachweisbar bei Superposition von elektrischem Vagusreiz und von Giftreiz auf elektrische Vagusreizung und auf Giftreiz. Danach darf man auch die Erregbarkeitsänderung des Vagus durch die Gifte auf deren Vagusreiz zurückführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 323—68. 6/12. 1912. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Luciano Pigorini**, *Über das Verhalten des Glucoseresoreins im tierischen Organismus*. Die nach FISCHER und JENNING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1355) hergestellte Additionsverb. von Glucose und Resorein wird vom Meerschweinchen und Frosch bei subcutaner Applikation gut vertragen, während Resorein und ein Gemenge von Glucose und Resorein sich toxisch erwiesen. Die Abwesenheit der Vergiftungserscheinungen bei Injektion von Glucoseresorein, sowie das Verhalten des Harns der Versuchstiere deutet auf unveränderte Passage der Verb. im Tierkörper. (Arch. d. Farmacol. sperim. 14. 353—58. 15/10. 1912. Rom. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**W. V. Cruess**, *Über die Wirkung von schwefliger Säure auf Gärungsorganismen*. Unterss. an Burgunderweihenfe, Apiculatushefe, Penicillium, Aspergillus niger, wilder Hefe vom Pastorianustypus und Weinessigbakterien von californischen Trauben zeigten, daß schweflige S. mit Vorteil dazu verwendet werden kann, das Wachstum von wilden Hefepilzen und Weinessigbakterien zu beeinträchtigen. Sie gestattet zugleich eine kräftige Entw. der wahren Weinhefe Saccharomyces ellipsoidens, gleichviel, ob diese natürlich ist und von den Trauben her stammt oder ob sie zugesetzt wurde. — Weinhefe kann nicht zur Widerstandsfähigkeit gegen größere Mengen SO<sub>2</sub> erzogen, eine Gewöhnung daran kann nicht erzielt werden. Ein besserer Weg zur Nutzbarmachung des Verhaltens gegen SO<sub>2</sub> bei der Wein-

bereitung wäre die Sulfitierung des gärenden Mostes, um Pilze, wilde Hefen etc. zu eliminieren, und dann der Zusatz reiner Weinhefe (oder bei Apfelwein reiner Ciderhefe), welche in  $\text{SO}_2$ -freiem Most gewaschen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 581—85. August. [18/4.] 1912. Univ. Calif. Coll. of Agric. enolog. Lab. v. F. T. BIOLETTI. Berkeley.)

BLOCH.

Hans Euler und Björn Palm, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. VII. Mitteilung. *Über die Entwicklung einiger Hefen in verschiedenen Nährlösungen*. Die quantitative Vermehrung der Zellenzahl einer Bierhefe sowie von *Saccharomyces apiculatus* u. *Saccharomyces marxianus* verläuft bei der Entw. in der Lsg. eines nicht vergärbaren Disaccharids und einer vergärbaren Hexose im wesentlichen gleichartig. Die Vergärung ist — in einem gewissen Gebiete — in jedem Zeiteil der Anzahl  $x$  der vorhandenen Hefezellen

proportional, so daß die Hefemenge  $x$  nach der Formel  $kx = \frac{dx}{dt}$  wächst. Da

eine direkte Assimilation der ungespaltenen Disaccharide unwahrscheinlich ist, ist anzunehmen, daß Hefezellen hydrolysierende Enzyme auch für solche Disaccharide besitzen, deren Vergrößerung durch die gebräuchlichen Methoden nicht erkannt worden ist. Die Nährsgg. wurden nach LINDNER zusammengesetzt. Bei der Vergärung der Glucose tritt nach 2 Tagen eine Verminderung der Zuwachsgeschwindigkeit, welche zum Teil auf Verbrauch des Nährsubstrats u. Auftreten der Reaktionsprodd. zurückzuführen ist. Bei Vergärung von Lactoselsg. tritt mit fortschreitender Zellvermehrung eine Beschleunigung der Zuwachsgeschwindigkeit auf. Bei Zusatz von minimalen Mengen  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{NaF}$  tritt die allmähliche Vergrößerung der Zuwachsgeschwindigkeit nicht ein.  $\text{NaF}$  verzögert die Entw. der Hefe schon in n.- $\frac{1}{400}$  Lsg.  $\text{ZnSO}_4$  hemmt ebenfalls.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bewirkt starke Beschleunigung, die sich bei Zusatz größerer Mengen noch erhöht. Bei Ggw. von organischen Stoffen, die Fe komplex binden, erträgt die Hefe außerordentlich große Mengen Eisensalze. Im Gegensatz dazu ergab ein Zusatz von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  zu einer Lactoselsg., in der sich *Sacch. thermantitonus* entwickelte, eine anfängliche relativ große Assimilationsgeschwindigkeit, die sich mit der Zeit verringerte. (Ztschr. physiol. Ch. 81. 59—70. 10/10. [23/8.] 1912. Stockholm. Biochemisches Lab. der Hochschule.)

FÖRSTER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Biró, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung des Schafmilchrahmes*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 170; C. 1911. II. 979.) 82 Proben des Kecskeméter Marktes enthielten (%):

	W.	Fett	Fettfreie Trocken- substanz	Milch- säure	Asche
Im Mittel. . . . .	55,04	37,15	7,64	0,83	0,59
Höchster Wert. . . . .	68,37	46,40	11,69	1,18	0,69
Niedrigster Wert. . . . .	44,22	21,20	5,01	0,48	0,46

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 685—86. 1/12. [21/9.] 1912. Kecskemét. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

Leslie Russell Milford, *Neuere Analysen der Mineralwässer von Saratoga*. Durch das Auspumpen der sog. „trockenen Brunnen“ oder „Taschen“ zwecks Ge-



winnung von  $\text{CO}_2$  ist der Mineralsalzgehalt der *Saratogawässer* um die Hälfte zurückgegangen. Die bakteriologische Prüfung des dem „Vichywasser“ sehr ähnlichen Wasser ergab einen äußerst geringen Bakteriengehalt, sowie das völlige Fehlen des *Bac. coli*. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 593—95. August. [21/2.] 1912. Albany, N.Y. State Hygienic Lab. State Dep. of Health.) STEINHORST.

Robert S. Breed, *Die Wirkung der Zentrifuge und des Separators auf die Verteilung der Zellelemente in der Milch, nebst einer Kritik der zur Bestimmung der Zellenzahl in der Milch verwendeten neuen Methoden.* (Übersetzt von GEORG WIEGNER-Göttingen.) Ziemlich alle Zellelemente wandern in den Rahm unter dem Einfluß der Schwerkraft. Ein immer größer werdender Anteil dieser Zellen wird beim Entrahmen durch Zentrifugieren im Sediment niedergeschlagen u. zwar steigend in dem Maße, als die Umdrehungsgeschwindigkeit des Separators oder der Zentrifuge wächst. Es werden schließlich ziemlich alle Zellen im Sediment abgesetzt, wenn die Geschwindigkeit 8—9000 Umdrehungen in der Min. erreicht u. ein Rahm von 50—60% erhalten wird. Diese Vermehrung in der %ig. Zunahme der Zellenzahl im Sediment ist scheinbar dadurch bedingt, daß die anwachsende Zentrifugalkraft eine Stärke erlangt, die ausreicht, die Adhäsion zu überwinden, welche das Haften der leichteren Fetttropfen an den schwereren Zellen verursacht.

Die Absetzung der Zellen im Sediment wird noch durch andere Faktoren beeinflusst, die schwer zu übersehen u. zu bestimmen sind, so daß die Zahl der im Sediment abgesetzten Zellen in keinem konstanten Verhältnis zur Gesamtzahl steht, selbst wenn die Bedingungen scheinbar gleiche sind. Deshalb kann man keine richtige Angabe über die Zahl der in einer gegebenen Milchprobe enthaltenen Zellen durch die Prüfung eines durch Zentrifugieren gewonnenen Sedimentes erhalten. Man ist deshalb berechtigt, die Zuverlässigkeit aller Schlußfolgerungen anzuzweifeln, denen man gegenwärtig in der milchhygienischen Literatur begegnet und die sich allein auf Zahlenbest. nach den Methoden von STOKES-STEWART-SLACK, DOANE-BUCKLEY, TROMMSDORFF, SAVAG oder HEWLETT-VILLAR-REVIS stützen. Namentlich die Methode von STOKES-STEWART-SLACK, bis zu einem gewissen Grade auch diejenige von TROMMSDORFF (Münch. med. Wchschr. 53. 541; C. 1906. I. 1564) haben als Schnellmethoden, durch die sich die Ggw. von Streptokokken erkennen läßt, ihren Wert. Ob überhaupt eine Beziehung zwischen der Menge des nach TROMMSDORFF erhaltenen Sedimentes und der Zahl der in der Milch vorhandenen Zellen besteht, ist sehr zweifelhaft. (Arch. Hyg. 75. 383—92. Meadville [Pennsylvania]. Biolog. Lab. d. Allegheny-Coll.) PROSKAUER.

William Mansfield Clark, *Untersuchung der Gase von Emmenthaler Käse.* Die Gase der normalen „Augen“ im *Emmenthaler Käse* bestehen ausschließlich aus *Kohlensäure* und *Stickstoff*, hiervon ist nur die  $\text{CO}_2$  von Bedeutung, der *Stickstoff* stammt aus der während der Milchgerinnung eingeschlossenen Luft. Mitunter findet bei Beginn der Gärung eine durch die Ggw. von Wasserstoff charakterisierte Gasentw. statt, die wahrscheinlich der Zuckergärung zuzuschreiben ist und mitunter zur Verunreinigung des Gases normaler Augen führt. Beide Gärungen sind durch ihre gasförmigen Prodd. zu unterscheiden, die eine ist schädlich, die andere entspricht den Bedingungen eines guten *Emmenthaler Käses*. Starke Sauerstoffabsorption und verbunden damit geringe Durchlässigkeit des Käses für Luft sind günstig für das Wachsen anaerober Bakterien. Ein Vergleich der Menge  $\text{CO}_2$  mit der Gesamtmenge flüchtiger Fettsäuren zeigt, daß die Aktivität der Propionsäurebakterien von v. FREUDENREICH und JENSEN (Annuaire Agricole de la Suisse 7. 221) nicht für die gefundene  $\text{CO}_2$  ausreicht. Es wurde festgestellt, daß Käse einen großen Betrag von  $\text{CO}_2$  aufnehmen kann. Möglicherweise bilden sich normale

Augen in zwei Phasen durch Sättigung des Körpers mit  $\text{CO}_2$  und dadurch Aufblähung zu Augen. (U.S. Department of Agriculture, Bureau of animal Industry 151. 1—32. 7/9. 1912. Sep.)  
JUNG.

O. Mezger, H. Jesser und K. Hepp, *Versuche über die Einwirkung eines benzoessäurehaltigen Konservierungsmittels auf Hackfleisch*. Es sind Verss. angestellt worden, die bewiesen haben, daß ein benzoessäurehaltiges Hackfleisch dem Hackfleisch die natürliche rote Farbe für längere Zeit erhält und bereits infolge des Alters grau gewordenem Hackfleisch wieder gibt. Zum Nachweis erwies sich die Äthyl-esterprobe als außerordentlich brauchbar, auch die MOHLERSche Probe ist sehr empfindlich, während die Benzaldehyd- und Salicylsäureprobe nicht empfohlen werden. (Chem.-Ztg. 36. 1357—58. 19/11. 1418—21. 5/12. u. 1430—31. 7/12. 1912. Chem. Lab. der Stadt Stuttgart.)  
JUNG.

E. B. Hart und J. J. Willaman, *Über die flüchtigen Fettsäuren und Alkohole, die sich beim Lagern des Getreides bilden*. Vff. haben Verss. angestellt, die die Best. der flüchtigen Fettsäuren und Alkohole des gelagerten Getreides bezwecken. Für das von September bis Mai gelagerte Getreide ergibt sich folgender Gehalt an SS. und Alkoholen. 0,97 Gewichtsprocente beträgt der Gesamtsäuregehalt und 0,84 Gewichtsprocente der Gehalt an flüchtigen SS. Die flüchtigen SS. setzen sich aus 17% Ameisensäure, 75% Essigsäure, 8% Propionsäure und 0,6% Buttersäure zusammen. Ester bilden sich beim Lagern des Getreides nicht, sondern nur Alkohole, auch Spuren von Aldehyden sind bemerkbar. Auf Äthylalkohol berechnet, sind 0,31 Gewichtsprocente Alkohol entstanden, wovon 21% Methylalkohol, 72% A. und 7% Propylalkohol sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1619—25. Nov. [30/8.] 1912. Univ. of Wisconsin. Lab. of Agric. Chem.)  
STEINHORST.

Lauffs, *Eine grobe Verfälschung von Citronenöl*. Das Öl enthielt etwa 50% fl. Paraffin u. Terpinol. Löslichkeit des Öles in A. (96%/ig.): etwa 70 Raum-% unl.; D.<sup>15</sup> 0,8678; Siedegrenzen bis 190° etwa 40%, bis 360° etwa 60%; spez. Drehung: Citronenöl +7,40°, Fraktion bis 190° (Geruch nach Terpinol) +12°, bis 360° +1,25°; Abdampfrückstand (dickfl.) 50,64 Gew.-%. Auf Papier hinterließ das Öl einen Fettfleck. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 438. 30/11. [17/9.] 1912. Düsseldorf.)  
RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

Walther Weiland, *Kohlenhydratkuren und Alkalitherapie bei Diabetes mellitus; ihre Indication und Prognose*. An etwa 100 Kranken wurde durch Best. des Blut- und Harnzuckers, der Acetonkörper, des  $\text{NH}_3$  und Harn-N das Indicationsgebiet der Hafer- und der Alkalitherapie des Diabetes erläutert. Wiewohl die Theorie einer spezifischen Wrkg. des Hafermoleküls auf die glycolytischen Prozesse sich nicht bestätigen ließ und sich im Vergleich mit anderen Kohlenhydraten nur graduelle Unterschiede ergaben, so erwies sich doch die Haferkur in Kombination mit eiweißarmer Fettgemüsekost und Alkalidarreichung vorteilhafter und schonender als die Verwendung anderer Mehlsorten. Eine aussichtsreiche Therapie ist dann gewährleistet, wenn ihr Erfolg durch Herabgehen des Blutzuckerspiegels erkennbar ist. Größere Bedeutung als der Haferwrkg. kommt der Alkalizufuhr zu. Sie ist in allen Fällen von Coma diabeticum indiziert. Die Menge des  $\text{NaHCO}_3$  soll so groß sein, daß der Harn dauernd alkal. bleibt. Gelingt dies mit 40—50 g, so liegt die Gefahr des Comas nicht vor und der Patient kann ambulant behandelt werden. — Für die Best. der  $\beta$ -Oxybuttersäure wurden 200 ccm Harn mit etwa 180 g

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt, mit 25%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark angesäuert, in einem Extraktionsapp. von LIND während 4—6 Stdn. mit Ä. extrahiert und nach Entfernung des Ä. die linksdrehende Substanz polarimetrisch bestimmt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 116—52. 19/11. 1912. Kiel. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

John H. King, *Zur Frage der Vermeidbarkeit der Adrenalinglucosurie durch Nicotin*. Die Verss. HIRAYAMAS, wonach die Adrenalinglucosurie durch eine entsprechend große Dosis von Nicotin vermeidbar ist, ließ sich durch erneute Verss. an Kaninchen bestätigen. Hingegen bestand eine Hyperglucämie wie bei der reinen Adrenalininjektion. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 152—54. 19/11. 1912. Berlin. 2. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Auguste Lumière und Jean Chevrotier, *Über die Polyvalenz der Antityphus-sera*. Wird das Serum von Tieren, welche durch aufeinanderfolgende intravenöse Injektionen eines Gemisches von 17 verschiedenen Serien von Bac. EBERTH, Paratyphus und Coli immunisiert worden waren, Meerschweinchen subcutan injiziert, so erwirbt deren Serum antitoxische Eigenschaften gegen jede der verwendeten Bakterienarten. Diese polyvalente Immunisierung ist wesentlich präventiv. Sie besteht noch bei gleichzeitiger Injektion des Immunserums und der Erreger. Erfolgt die Injektion erst 6 Stdn. nach der Infektion, so ist sie nur bei intravenöser Applikation wirksam. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1038—39. [18/11.\* 1912.]) GUGGENHEIM.

A. Desmoulière, *Das Antigen in der Wassermannschen Reaktion*. Ersetzt man in dem modifizierten Antigen (vgl. S. 122) das natürliche l-Cholesterin durch das rechtsdrehende Isocholesterin, so erhält man ein weniger wirksames Reagens. Die Empfindlichkeit des aus Cholesterin und Extrakt aus nicht heredesyphilitischer Leber hergestellten Antigens wird erheblich gesteigert, wenn die Leber vor der Extraktion eine gewisse Autolyse erreicht hat. Lebern syphilitischer Personen gaben nach 48 Stdn. Extrakte, die denen aus heredesyphilitischer Leber gewonnenen gleichwertig waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1110—11. [25/11.\* 1912.]) GUGGENHEIM.

E. Klausner, *Über das Wesen der sogenannten Klausnerschen Serumreaktion*. Die vom Vf. seinerzeit (Wien. klin. Wchschr. 1908. Nr. 7 u. 11) beschriebene serodiagnostische Methode für Syphilis beruht auf der Beobachtung, daß Zusatz einer bestimmten Menge von dest. W. zu frisch gewonnenemluetischem Serum innerhalb von höchstens 12 Stdn. einen flockigen Nd. gibt. Es wird durch die vorliegenden Verss. nachgewiesen, daß dies Phänomen durch die Anwesenheit wahrscheinlich vermehrter Lipide im Serum bedingt ist. Denn positiv reagierendes Serum wird durch Ä.-Extraktion negativ und kann dann durch Zusatz des in dest. W. gelösten Ätherextrakts oder von künstlich gewonnenen Gehirnlipoiden wieder aktiviert werden. Auch normales Serum verhält sich nach Zusatz von Lipoiden KLAUSNER-positiv. Endlich herrscht auch im sonstigen Verhalten, insbesondere hinsichtlich der Erscheinungen der Inaktivierung und Reaktivierung, völlige Übereinstimmung zwischen einem genuinen Luesserum und künstlichen Mischungen aus normalem Serum mit Lipoiden. (Biochem. Ztschr. 47. 36—58. 30/11. [24/10.] 1912. Prag. K. K. pharmakolog. Inst. und K. K. Deutsche dermat. Univ.-Klinik.) RIESSER.

## Pharmazeutische Chemie.

C. Griebel, *Kleinere Mitteilungen aus dem Gebiete der Untersuchung von Heil- und Geheimmitteln*. I. Über den Nachweis des *Muria puama*-Extraktes. Der Extrakt stammt von der Oleacee *Liriosma ovata* (Südamerika, Potenzholz) und dient als Aphrodisiacum. Wird 1 ccm dieses Fluidextraktes verdampft, der Rückstand mit Ä. ausgezogen, dieser Auszug auf etwa 1 ccm eingeengt und die fast farblose Fl. mit 3—5 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  versetzt, so entsteht eine grüne Fluorescenz. Zubereitungen aus diesem Extrakte enthalten noch andere in Ä. l. Stoffe. Die Reindarst. des die Rk. bedingenden Körpers daraus beruht auf seiner Indifferenz gegen alkoh. KOH beim Verseifen des zu untersuchenden Präparates damit. Die alkal. Fl. wird dann mit W. verd., der Ä. verjagt und der Rückstand mit Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird mit wenig verd.  $H_2SO_4$  gereinigt und auf 1 ccm eingeengt. Die Rk. wird derart ausgeführt, daß man tropfenweise unter Umschütteln konz.  $H_2SO_4$  zufügt bis eben Klärung der Fl. erfolgt ist (3—5 Tropfen). Erst dann ist die Rk. am stärksten und beständigsten.

II. Über eine Reaktion des Perubalsams. Wird der Geruch des Perubalsams in Zubereitungen durch andere starkriechende Stoffe verdeckt, kann das Verhalten des *Cinnamems* gegen alkoh. KOH zum Nachweise dienen. Bereits wenige mg davon geben mit einigen Tropfen alkoh. KOH (etwa 15 $\frac{1}{10}$ ig.) bei gewöhnlicher Temp. nach kurzer Zeit einen kräftigen, dem Benzoesäureäthylester sehr ähnlichen Geruch. In zweifelhaften Fällen wird man das Cinnamein zuvor mit Wasserdampf abscheiden. Auch einige andere Pflanzensecrete (Tolubalsam und Benzoeharz) enthalten, allerdings erheblich weniger unter obigen Bedingungen verseifbare, Benzoesäure in Esterform.

III. Ein Erkennungsmerkmal des Pulvers von *Galeopsis ochroleuca* Lam. (Kraut des großblütigen Hohlzahns, *G. grandiflora* Roth). Sehr vereinzelt, aber in allen aus blühendem *Galeopsis*kraut hergestelltem Pulver fanden sich aus zahlreichen Zellen bestehende Scheibchen, die reich an Oxalatdrusen und Einzelkrystallen waren. Es sind Kopfstücke von eigenartigen Trichomen, die sich an Deckblättern, Blütenstielen und besonders am Kelch finden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 687—89. 1/12. [29/9.] 1912. Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst. f. d. im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.)

RÜHLE.

J. M. Ricardou, *Einige Beiträge zur Untersuchung des Jodeisensirups*. Die Veränderungen, welche der Jodeisensirup mit der Zeit erleidet, sind chemischer Natur. — 1. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs werden Jod und Eisenoxyd freigemacht, wobei sich die Fl. färbt. — 2. Licht, Wärme und Luftsauerstoff bewirken gleichzeitig und augenblicklich B. von HJ auf Kosten des freigewordenen Jods. — 3. Durch die entstandene HJ wird Saccharose in Invertzucker verwandelt, welch letzterer das Eisenoxyd zu metallischem Fe reduziert. — 4. Das freigemachte Jod reagiert auf das metallische Fe unter Rückbildung von  $FeJ_2$ . — Es findet also ständig B. von Invertzucker statt, woraus folgt, daß es zur Erzielung eines tadellosen Präparates empfehlenswert ist, die Saccharose direkt durch Glucose zu ersetzen. Vf. schlägt daher die Aufnahme des Glucosesirups der englischen Pharmakopöe, der aus einem Gemisch von 1 Teil fl., gereinigter Glucose und 2 Teilen Zuckersirup besteht, in das Arzneibuch vor. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 677—79. November 1912.)

DÜSTERBEHN.

E. Wollschlaeger, *Liquor Alumini acetici*. Vergleichende Unterss. von Liq.

Aluminii acetici nach verschiedenen Methoden. Für die Beurteilung kommt nach Vf. hauptsächlich der Ausfall der Behandlung mit  $K_2SO_4$  in Betracht. Gelatiniert der Liquor ganz kurz vor dem Beginn des Siedens im Wasserbade, u. wird er nachher vollkommen klar, so kann man auf ein richtig zusammengesetztes Präparat schließen. Zur Berechnung des Gehaltes an  $Al_2O_3$  aus dem Glührückstand ist es unbedingt nötig, die Menge des gefundenen  $CaO$  in Abzug zu bringen. (Pharm. Zeitung 57. 976—77. 4/12. 1912. Berlin.) GRIMME.

## Agrikulturchemie.

Chas. B. Lipman und L. T. Sharp, *Giftige Wirkung von „Alkalisalzen“ im Boden und auf Bodenbakterien. Stickstoffbindung.*  $NaCl$  ist ein Gift für die N-bindenden Organismen bei einer Konzentration von 0,5—0,6% (Bodentrockengewicht);  $Na_2SO_4$  wirkt noch nicht bei 1,25%. Dagegen gehört  $Na_2CO_3$  zu den toxischen Salzen für die N-bindenden Organismen; 0,4—0,5% hindern schon die N-Bindung.  $NaCl$  ist weniger toxisch für die  $NH_3$ -Bildner als für die Nitritbakterien, ebenso  $Na_2SO_4$ . Dagegen verhält sich  $Na_2CO_3$  umgekehrt, es beeinträchtigt mehr die N-Binder als die  $NH_3$ -Produzenten und ist ein Gift für die Nitritbildner. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 35. 647—55. 15/11. 1912. Lab. f. Bodenunters. der Univ. von Californien.) PROSKAUER.

Sherman Leavitt, *Studien über Humus.* Vf. fand im Humus Protein oder proteinähnliche Körper, sowie einen stärkeähnlichen Körper, der mit verd.  $HCl$ , mit Diastase u. darauffolgende Hydrolyse mit  $SS$ . reduzierbare Zuckerarten ergab. Aus einem Humus aus Florida wurde ein krystallisierbarer Zucker erhalten, der nicht völlig identifiziert wurde, voraussichtlich aber eine Hexose ist. Pentosen sind in allen Humusarten enthalten. Stickstoff findet sich in allen 1%igen  $HCl$ -Extrakten des Humus, wahrscheinlich in Form von Aminosäuren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 601—4. August. [30/1.] 1912. Jacksonville, Ill. Illinois College. Dep. of Chem.) STEINHORST.

J. J. Skinner und J. H. Beattie, *Eine Untersuchung des Straßenkehrichts der Städte.* Vf. haben den Straßenkehricht auf seinen Düngerwert hin untersucht und gefunden, daß er günstig auf das Wachstum der Pflanzen einwirke. Straßenkehricht, der von den Mineralölen, die er enthält, befreit ist, erfüllt denselben Zweck wie Stalldünger. Die Mineralöle sind dem Pflanzenwachstum schädlich, es wird durch ständige Verwendung ölhaltigen Straßenkehrichts die Fruchtbarkeit des gedüngten Bodens verringert. Vf. haben eine Reihe von Topfverss. angestellt; die Einzelheiten der Resultate sind im Original nachzulesen. Der Gehalt des Straßenkehrichts an wirksamen Bestandteilen ist folgender:

	% N	% $K_2O$	% $P_2O_5$
Durch Handfegen gewonnener Kehricht . . .	1,34	0,71	1,03
Durch Maschinenfegen gewonnener Kehricht . . .	0,86	0,55	0,55
Zersetzter Kehricht . . . . .	0,60	0,56	0,60.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 604—6. Aug. [19/4.] 1912. Washington. D. C. Bureau of Soils.) STEINHORST.

Kurt Siegfried, *Über Arzneipflanzenkulturen.* Ein Sammelreferat über die Möglichkeit u. Rentabilität von Arzneipflanzenkulturen in der Schweiz. (Schweiz. Wehschr. Pharm. 50. 689—91. 16/11. 701—4. 23/11. 1912.) GRIMME.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Ernst Wittich und Antonio Pastor y Giraud**, *Riesengipskrystalle aus Chihuahua, Nordmexiko*. In einem Krystallkeller der Silber-Bleimine Naika wurden Gipskrystalle von 76,8—150 cm Länge gefunden. Dieselben waren wasserklar und enthielten nicht selten große Flüssigkeitseinschlüsse, sowie solche von Hämatit und Limonit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 731—33. 1/12. 1912.) ETZOLD.

**K. Nienadkiewitsch**, *Tjuiamunit — eine neue Mineralvariation*. Die Minerale der Erzlagerstätten von Tjuia-Muiun bestehen hauptsächlich aus den Uranovanadaten von Cu und Ca, wobei die hauptsächlichliche Verbreitung dem *Turanit* und *Ferganit* zukommt. Die Minerale dieser Gruppe sind, ihrer Krystallform und der citronengelben Farbe nach, sehr ähnlich. Aus den Analysen einer Reihe von Ferganiten hat sich ergeben, daß dieselben stets größere Mengen Ca (5,99% im Mittel) enthalten. Ein Ferganit ohne Ca konnte nicht ermittelt werden. Die Analyse ergab:  $V_2O_5$  21%; CaO 5,99%;  $UO_3$  63,09%;  $H_2O$  7,04%, was auf die Zus.  $V_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot CaO \cdot 4H_2O$  hindeutet. Dieses Mineral wird *Tjuiamunit* benannt. Als Beimengung wurde Tl gefunden. (Bull. Acad. St. Pétersburg 1912. 945—46. 1/11. 1912. St. Petersburg, Mineralogisches Lab. der Akademie der Wissenschaften.) FISCHER.

**G. Tschernik**, *Über die Resultate der chemischen Untersuchung einer Varietät des Blomstrandins aus dem Ural*. Bei der Unters. eines Äschynits aus Norwegen (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 389; C. 1908. II. 193) hat sich ergeben, daß die aus diesem Mineral abgeschiedenen Säuren, ungeachtet der völligen Trennung der Titansäure, keine reinen Rkk. des  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$  ergeben. Auch stellte es sich heraus, daß diese SS. eine Beimengung enthalten, welche nichts Gemeinsames mit den häufigen Begleitern  $SnO_2$ ,  $SiO_2$  und  $WO_3$  besitzt. Durch die üblichen Reinigungsverfahren konnten diese SS. nicht von den Beimengungen befreit werden. — In der Hoffnung, dieses Verhalten aufzuklären, unters. Vf. einen leichter zugänglichen Äschynit aus dem Ural. Unter den Krystallsplittern desselben wurden zwei gefunden, welche sich durch ihr äußeres Aussehen von den übrigen unterscheiden und sicher einem anderen Mineral zukommen mußten. Der Strich ist dunkler; D. 4,681; an den Kanten ist dieses Mineral leichter schmelzbar als der Äschynit. Die Analyse ergab: CaO = 2,71%;  $TiO_2$  22,21%;  $Nb_2O_5$  32,35%;  $Y_2O_3$  17,46%;  $Ce_2O_3$  3,89%;  $ThO_2$  17,04%; FeO 3,48%;  $SiO_2$  +  $Al_2O_3$  Spuren. Das Mineral wurde als ein *Blomstrandin* erkannt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 949—56. 1/11. [12/4.] 1912. St. Petersburg, Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften.) FISCHER.

**R. Amthor**, *Über Prehnit in thüringischem Mesodiabas*. Nahe dem Spitterfall im nordwestlichen Thüringer Wald findet sich auf Klüften des Mesodiabases ein weißes, sekundäres Mineral, das sich nach seinen physikalischen und besonders optischen Eigenschaften als Prehnit erweist. Derselbe tritt mit Calcit vergesellschaftet auch in kugelschaligen, lichtgrünen Massen mit radial gestellten Fasern im Mesodiabas auf. (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 84. 96. [21/7. 1912.] Gotha.) ETZOLD.

**William Mc George**, *Das Auftreten von Auswitterungen auf Lavaziegeln*. Bei *Lavaziegeln*, die aus der Basaltlava von Oahu auf Hawaii unter Zugabe von Kalk erzeugt werden, wurden starke Auswitterungen bemerkt, die in der Hauptsache aus  $Na_2CO_3$  u.  $K_2CO_3$  bestehen. Nach dem Vf. tritt eine derartige Erscheinung bei Zugabe eines geringen Quantums Zement bei der Ziegelerzeugung nicht auf.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 559—61. August. [20/3.] 1912. Honolulu. Hawai. Federal Exp. Stat.) STEINHORST.

## Analytische Chemie.

L. Grünhut, *Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Permanganatverbrauches von Trinkwasser nach Schulzes Verfahren*. Der Vf. hat eine Fehlerquelle der SCHULZESchen Methode aufgefunden, die sich bei *manganhaltigem Wasser* zeigt. Kocht man solches W. nach Zusatz von Natronlauge und Kaliumpermanganat, so wird das anfangs durch das Alkali ausgefällte Manganhydroxyd durch den Sauerstoff der Luft unter Dunkelfärbung zu höheren Oxydationsstufen oxydiert. Säuert man, nach beendigtem Kochen und erfolgter Abkühlung auf 60°, mit  $H_2SO_4$  an u. fügt titrierte Oxalsäure hinzu, so wird letztere durch die leicht Sauerstoff abgebenden höheren Manganoxyde oxydiert. Dies bedingt beim Zurücktitrieren mit Permanganat einen verminderten Verbrauch an letzterem und somit einen zu niedrigen Wert für den Permanganatverbrauch des zu untersuchenden Wassers. Unters. haben ergeben, daß die Oxydation des anfangs ausgefällten Manganhydroxyds zum Manganihydroxyd und noch weiter bis zu einem *Manganperhydroxyd*, vielleicht  $MnO(OH)_2$ , fortschreitet. Diese weitergehende Oxydation findet nicht nur beim Kochen, sondern auch bei Zimmertemp. nahezu vollständig statt. Diese Ergebnisse besitzen auch für die Mn-Best. im Trinkwasser von BAUMERT und HOLDEFLEISS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 8. 177; C. 1904. II. 851) Bedeutung, die auf der jodometrischen Titrierung dieser Oxydationsprodd. beruht. Für den  $KMnO_4$ -Verbrauch nach SCHULZE ergibt sich, daß man ihn für je 1 mg Manganion in 1 l W. um 1,15 mg pro Liter zu niedrig findet. Diese Fehlerquelle ist leicht zu vermeiden, wenn man bei Mn-haltigen Wassern folgende *Abänderung des Schulzeschen Verfahrens* anwendet. 120 bis 150 cem W. werden mit 0,6, bezw. 0,75 cem 33%ig. NaOH versetzt, wenige Minuten unter Umschwenken stehen gelassen und hierauf durch einen Gooch- oder Neubauerziegel filtriert. 100,5 cem des Filtrats werden zur Ausführung der Best. nach SCHULZE verwendet. Da der Mn-Nd. entfernt ist, kann er nicht mehr störend auf das Ergebnis wirken. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 36—40. 30/10. 1912. Chem. Lab. FRESSENIUS, Wiesbaden.) JUNG.

Louis J. Curtman und Edward M. Frankel, *Eine Methode zum systematischen qualitativen Nachweis von Barium und Strontium* (vgl. CURTMAN, FRANKEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 724; C. 1911. II. 489). Das Verf. beruht auf der Ausfällung der Erdalkalien gemeinsam mit Blei als Sulfate mittels verd.  $H_2SO_4$  und A. aus einer Lsg. von bestimmter Acidität. Die Analyse hat folgenden Gang: Das Filtrat des Nd. der Ag-Gruppe wird genau mit Ammoniak neutralisiert und die Lsg. mit 5% HCl (D. 1,19) wieder angesäuert. Nach Zusatz von 8 cem 20%ig.  $H_2SO_4$  wird die Lsg. gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen 95%ig. A. versetzt. Das Filtrat wird für weitere Unters. alkoholfrei gemacht. Das Bleisulfat wird mittels einer heißen Ammoniumacetatlg. extrahiert. Durch Kochen mit 20%ig. Natriumcarbonatlg. werden die Sulfate in die Carbonate umgewandelt. Die Carbonate werden in Essigsäure gel. u. die weitere Analyse wird am besten nach der Methode von BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 615; C. 1909. II. 1275) ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1493—97. November. [18/9.] 1912. New York. Lab. of Anal. Chem. of the College of the City.) STEINHORST.

Louis J. Curtman und Harry Dubin, *Der Einfluß nicht flüchtiger Substanzen und einiger Säuren auf die Fällung der Schwefelammoniumgruppe der Metalle*. Aus

den vielen Verss. der Vf. über den Einfluß einiger nicht flüchtiger Bestandteile, sowie einiger SS. auf das Verhalten der *Schwefelammoniumgruppe* ergibt sich folgendes: Die Ausfällung von Aluminium, Chrom und Eisen durch Ammoniak wird von Citronensäure am meisten beeinflusst, es folgen Weinsäure, Dextrin, Sucrose, Glucose und Lactose. In Tabellen — in bezug auf deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei — ist der Einfluß der genannten Verbb. unter den bei der qualitativen Analyse herrschenden Bedingungen nachgewiesen. Aus einer Reihe von Unterss. über den Einfluß gewisser SS. auf die Fällung der Erdalkalien und des Magnesiums ergibt sich, daß 2 g Chlorammonium den Nachweis mittels Boraten verhindern können, bei Fluoriden ist dieser Einfluß nicht zu bemerken, auch nicht bei Vergrößerung des Gehaltes an Chlorammonium. Der Einfluß wechselnder Mengen von Oxalaten und Phosphaten auf die Fällung von Ba, Sr, Ca u. Mg ist ebenfalls eingehend untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1485—93. November. [18/9.] 1912. New York. Lab. of Anal. Chem. of the College of the City.)

STEINHORST.

**Edwin Sutermeister und Harold B. Rafsky**, *Über die quantitative Bestimmung von Natriumhydroxyd in den Ablaugen der Natroncellulosefabriken*. Vf. haben die übliche Methode der Best. der NaOH in den Ablaugen der *Natroncellulosefabriken* zu verbessern versucht, allerdings ohne Erfolge. Weder das Entfernen des Nd. von BaCl<sub>2</sub> durch Zentrifugieren und das nachträgliche Titrieren der geklärten Lsg., noch die Verwendung anderer Indicatoren als Phenolphthalein ergeben ein besseres Resultat. Auch die Best. der NaOH auf elektrolytischem Wege ergibt keine Vereinfachung und Verbesserung des Verf., besonders in bezug auf die Genauigkeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 568—71. August. [16/1.] 1912. Cumberland Mills. Maine. Chem. Lab. of S. D. WARREN and Co.)

STEINHORST.

**Leslie Russell Milford**, *Die Bestimmung des Lithiums*. Das besonders für Mineralwässer geeignete Verf. besteht im wesentlichen in der Lsg. des Lithiumchlorids durch Äthyl- und Amylalkohol aus dem vollständig von Calcium- und Magnesiumsalzen befreiten Trockenrückstände des W. Die Magnesiumsalze werden durch Ca(OH)<sub>2</sub>, die Calciumsalze durch oxalsaures Ammonium gefällt. Das reine LiCl<sub>2</sub> wird in das Sulfat überführt und als solches bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 595—97. August. [21/2.] 1912. Albany. N. Y. State Hygienic Lab. State Dep. of Health.)

STEINHORST.

**J. F. Sacher**, *Über eine neue Methode zur Wertbestimmung von Bariumsulfid*. Das Prinzip der früher ausgearbeiteten Bleibestimmungsmethode (Chem.-Ztg. 33. 1257; C. 1910. I. 202) wurde auch zur Bewertung von Bariumsulfid als brauchbar befunden. Der Gehalt einer Bariumsulfidlsg. an BaS, bezw. Ba(SH)<sub>2</sub>·Ba(OH)<sub>2</sub> läßt sich mit Hilfe einer Bleinitrat- und einer Ammoniummolybdatlsg. von bekanntem Wirkungswerte mit großer Genauigkeit ermitteln. Man versetzt die gewogene Menge der Bariumsulfidlsg. in der Kälte mit einem Überschuß der Bleinitratlsg. von bekanntem Titer, säuert mit Essigsäure schwach an und filtriert nach einigem Stehenlassen das abgeschiedene Bleisulfid ab, welches mit k. W. gewaschen wird. Im Filtrat bestimmt man den Überschuß des Bleinitrats durch Titrieren mit Ammoniummolybdat. — Es sind folgende Lsgg. erforderlich: Eine Bleinitratlsg., hergestellt durch Lösen von 16,000 g reinem, bei 140° getrocknetem Bleinitrat in W. u. Auffüllen auf 1000 ccm (1 ccm entspricht 0,01000 g Pb u. 0,0081814 g BaS); eine Ammoniummolybdatlsg., hergestellt durch Lösen von 8,580 g des reinen, käuflichen Ammoniummolybdat in W. zu 1 l (8,528 g chemisch rein in 1000 ccm; das Molybdat des Handels enthält 99,4—99,6% [NH<sub>4</sub>]<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O); 1 ccm dieser Lsg. entspricht 1 ccm obiger Bleinitratlsg. — Als Indicator dient eine 0,3%ige Tannin-



lsg., welcher, um sie haltbar zu machen, 2% Essigsäure zugesetzt werden. — Das abgeschiedene Bleisulfid wird zweckmäßig mit verd. A. gewaschen. *Bleisulfid* ist in h. Bleinitratlsg. etwas l. Es ist ratsam, nur mit kleinen Einwagen zu arbeiten, da zum Auswaschen des Bleisulfids sonst zu viel Waschfl. erforderlich ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 28—31. 30/10. 1912.)  
BLOCH.

**Richard Windisch**, *Die quantitative Bestimmung des Kupfers mittels Natriumhypophosphits*. Die von DALLIMORE (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 271; C. 1909. II. 1897) beschriebene Methode zur Best. des Kupfers mit unterphosphoriger Säure wurde einer Prüfung unterworfen. An Stelle der unterphosphorigen S. wurde *Natriumhypophosphitlsg.* zur Reduktion des Kupfers verwendet. Gleichzeitig wurden Verss. mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und verschiedener Kochdauer ausgeführt. Es ergab sich, daß 50 ccm einer 5%ig. Kupfersulfatlsg., mit 3 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 5) und 10 ccm Natriumhypophosphitlsg. (200 g im Liter) versetzt und erwärmt, innerhalb 10 Minuten vollkommen reduziert wurden. Ohne Erwärmen beginnt die Reduktion sehr träge und ist auch nach längerem Stehen nicht vollständig. Verss. mit Kupfervitriol, welches Eisenvitriol in verschiedenen Mengen enthielt, zeigten, daß das Verf. auch bei Ggw. von *Eisensulfat* brauchbar ist, und dieses dabei nicht störend wirkt. Die Methode kann daher zur Kupferbest. empfohlen werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 1—13. 30/10. 1912. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Akademie, Keszthely, Ungarn.)  
JUNG.

**Willbur W. Patrick und G. C. Wilsnack**, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Zinn*.  $\frac{1}{2}$ —1 g der Zinnlegierung, die nicht mehr als 5% an Cu oder Pb enthalten darf, wird in einem  $\frac{1}{2}$  l Erlenmeyer nach Zugabe von metallischem Antimon (0,15 g) in 10 ccm konz.  $H_2SO_4$  gel. Nach dem Kühlen versetzt man mit 10 ccm W., 60 ccm konz. HCl und weiteren 40 ccm W. Vf. beschreiben gleichzeitig eine Einrichtung, die die Reduktion des Antimons mittels Eisen unter Kochen im  $CO_2$ -Strome ermöglicht; auch die Titration des Zinnchlorürs erfolgt in einer  $CO_2$ -Atmosphäre. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,2%. Enthält die zu untersuchende Legierung mehr als 5% Cu oder Pb, so wird in etwas geänderter Form die Unters. ausgeführt, in bezug auf die Einzelheiten sei aufs Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 597—99. August 1912. Chicago. Int. Harvester Comp. Lab. MC CORMICK Works.)  
STEINHORST.

**A. Octavius Watkins**, *Zwei neue Wägemethoden für das Korn bei der Goldbarrenuntersuchung, durch welche die Gleichgewichtsablesungen die Feinheit direkt geben, d. h. die Korngewichte für die Überladung; mit nebensächlichen Verbesserungen bei der Untersuchung*. Unter Überladung („surcharge“) wird die bei der Gewichtsbest. des Kornes anzuwendende Korrektur verstanden, die durch zurückbleibendes Silber und eingeschlossene Gase, sowie durch Goldverluste durch Verflüchtigung, Absorption in der Kupelle und Lsg. in S. notwendig wird. Der Vf. beschreibt zwei neue Methoden, die zu einer Vereinfachung der Best. des Goldkorns auf trockenem Wege führen. Die eine Wägemethode ist eine Kompensationsmethode, die andere eine direkte Wägemethode. (Chem. News 106. 248—49. 22/11. 259—60. 29/11. [8/10.\*] 1912.)  
JUNG.

**Cornelia Kennedy**, *Eine Abänderung der Methode von Sweeney zur Bestimmung der Rohfaser*. Nach SWEENEY (U. S. Dept. Agr., Bur. of Chem., Bull. 137. 157) wird nach dem Kochen mit  $H_2SO_4$  neutralisiert und mit kochender NaOH  $\frac{1}{2}$  Std. weiter gekocht, aus dem Rückstande wird der Gehalt an Rohfaser bestimmt. Mit  $H_2SO_4$  werden einige Stickstoffkörper, Pentosane, Gummi etc. gel.

bei der Behandlung mit Alkali aber wieder ausgefällt u. als Rohfaser mitbestimmt. Vf. schlägt daher vor, zur Vermeidung dieses Fehlers folgendermaßen zu arbeiten. Nach der Behandlung der Substanz nach SWEENEY, mit  $H_2SO_4$  wird mit 200 ccm 3,52%ig. NaOH-Lsg. gekocht und auf einem Leinenfilter mit W. bis zum Verschwinden der basischen Rk. ausgewaschen. Durch Waschen mit 1,25%ig.  $H_2SO_4$  werden die mittels NaOH gefällten Körper wieder gel. Bis zum Verschwinden der sauren Rk. wird dann wiederum gewaschen, der Rückstand wird dann auf die übliche Weise bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 600—1. August. [6/5.] 1912. St. Paul. Univ. of Minnesota. Dep. of Agriculture.) STEINHORST.

**K. Inouye**, Über die Xanthoproteinreaktion. Durch Nitrierung von Seidenfibroin u. Spaltung des Nitroproduktes mit Schwefelsäure wurde neben farblosen Spaltprodukten ein *Mononitrotyrosin* erhalten; gelbe nadelförmige Krystalle vom F. 215—216°, der mit dem des Nitrotyrosins aus Tyrosin übereinstimmt; Rotfärbung beim Erwärmen mit MILLONs Reagens, tiefrote Färbung mit Diazobenzolsulfosäure bei Ggw. überschüss.  $Na_2CO_3$ . Auch bei 3 tägiger Einw. der 5 fachen Menge konz.  $HNO_3$  auf Seidenabfälle wird Pikrinsäure nicht gebildet, so daß die Färbung, die bei der Xanthoproteinreaktion auftritt, einzig auf die B. des Mononitrotyrosins zurückzuführen ist. (Ztschr. physiol. Ch. 81. 80—85. 10/10. [24/8.] 1912. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

**Max Nyman**, Untersuchungen über die Verkleisterungstemperatur bei Stärkekörnern. Bei der Best. der Verkleisterungstemp. nach WITTMACK (Anleitung zur Erkennung organischer u. anorganischer Beimengungen in Roggen- u. Weizenmehl) bedingten die Unmöglichkeit, eine sichere Grenztemp. festzustellen, und der Spielraum, der je nach dem subjektiven Ermessen des Analytikers hinsichtlich des Eintritts der Verkleisterung selbst gegeben wird, Nachteile des Verf. Vf. benutzt als Grundlage zur Best. dieser Temp. das Verhalten der Stärkekörner im polarisierten Licht und betrachtet als Verkleisterungstemp. diejenige Temp., bei der die Lichtbrechung der Stärkekörner aufgehört hat. Danach war Roggenstärke bei 57° verkleistert, Gerstenstärke bei 58° u. Weizenstärke bei 59°. Da diese Unterschiede sehr gering sind, so empfiehlt es sich, zur Erkennung reiner Stärkesorten u. noch viel mehr von Gemischen solcher die Reaktionsgeschwindigkeiten zu benutzen. Hierzu wurde die Verkleisterungszeit bei verschiedenen Temp. bestimmt; die Ergebnisse sind graphisch dargestellt. Es zeigte sich, daß die Verkleisterungszeit für feinere (nicht unter 14  $\mu$  nach dem Verkleistern) und für gröbere Körner (mehr als 32  $\mu$  nach dem Verkleistern) verschieden ist, u. daß die Einw. auf letztere schneller erfolgt. Die Körner unter 14  $\mu$  sind am widerstandsfähigsten und wurden nicht berücksichtigt. Bei der Unters. scheint es am besten zu sein, die Probe in einem Thermostaten zu halten, dessen Temp. einige Grad unter der niedrigsten Verkleisterungstemp. liegt, weil dadurch der Zeitunterschied größer und die Best. somit sicherer wird. Wird z. B. eine Mischung von Roggen- und Weizenmehl bei 53° gehalten, so ist die Roggenstärke nach 6, die die Weizenstärke nach 24 Minuten verkleistert.

Zur Best. der Verkleisterungstemp. verfährt Vf. derart, daß das Mehl in 10 Tln. W. aufgeschlämmt u.  $\frac{1}{3}$  Stde. zur Seite gestellt wird; darauf wird ein mit 10 ccm W. und einem in  $\frac{1}{10}^\circ$  geteilten Thermometer versehenes Probierrohr in ein mit W. gefülltes Glasgefäß eingestellt, dieses auf eine bestimmte Temp. gebracht, 0,5 ccm des Stärkeschlammes in das Probierrohr eingeführt und die Temp. unter stetigem Rühren gesteigert; jede halbe Minute wird ein Tropfen entnommen und im Polarisationsmikroskop geprüft. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 24. 673—76. 1/12. [15/10.] 1912. Helsingfors. Pharmaz. Inst.) RÜHLE.

**R. Bass und W. Wiechowski, Über den Purinstoffgehalt des Blutes und seine Bestimmung.** Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß Harnsäure sowohl, wie Purinbasen in starker Verdünnung durch stark verdünnte Phosphorwolframsäure, namentlich wenn man einen Überschuß des Reagens vermeidet, nicht gefällt werden. Man kann infolgedessen Fl., welche durch Phosphorwolframsäure leicht fällbare Stoffe enthalten, wie Harn oder Blutkoagulationsfiltrate durch das genannte Reagens, ohne Verluste an Purinen befürchten zu müssen, reinigen. Das Blut, das durch Hirudin ungerinnbar gemacht wird, wird mit dem 3fachen Vol. dest. W. verdünnt, und im sd. Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei teilweise Koagulation eintritt; hierauf setzt man für je 100 ccm Blut 3—4 ccm doppelt n. Essigsäure zu und digeriert noch einige Minuten. Die vom Koagulum erhaltene Flüssigkeitsmenge wird filtriert, in einem tarierten Gefäß durch grobe Wägung gemessen und mit 1%-ig. rauchender HCl versetzt. In dieser Fl. wird in kleinen Mengen von je 4 ccm diejenige größte Menge 1%-ig. Phosphorwolframsäure zugefügt, welche im Filtrat bei Ggw. einer 5%-ig. Chininhydrochloridlsg. eine Eiweißlsg. oder 1 ccm der Ausgangsfl. nicht fällt, wodurch also die Abwesenheit des Reagens nachgewiesen wird. Hieraus ergibt sich die zu der Gesamtmenge der Koagulationsfl. zuzusetzende Menge der 1%-ig. Phosphorwolframsäure, welche man nach nochmaliger Wägung der Koagulationsfl. gleichfalls einwägt; der Sicherheit halber setzt man noch etwa 5 ccm der 5%-ig. Chininlsg. zu. Das Filtrat wird wieder durch Wägung gemessen, auf dem Wasserbade bis auf ca. 50 ccm eingeengt, mit NH<sub>3</sub> alkal. gemacht und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Magnesiainktur gefällt. Zu der so erhaltenen Fl. setzt man soviel 10%-ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg., bis eine deutliche Fällung von AgCl sichtbar wird; der Silberniederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit verd. ammoniakalischer Ag-Lsg. gewaschen, mit H<sub>2</sub>S zers., und das Filtrat vom Ag<sub>2</sub>S nach dem Ansäuern mit HCl eingeengt. In den allermeisten Fällen krystallisiert hierbei die Harnsäure aus und läßt sich wägen; in Fällen, wo sehr wenig Harnsäure u. sehr viel Basen vorhanden waren, krystallisieren jedoch diese schon vor oder gleichzeitig mit der Harnsäure aus. Vf. haben dann die Trennung von den Basen als Ammoniumurat vorgenommen.

Die Kontrolle der Methode hat bis zu 95% Ausbeute gegeben. Harnsäure erwies sich als ein konstanter Bestandteil des Blutes n., purinfrei ernährter Menschen; ihre Menge beträgt 1—2 mg in 100 ccm u. unterliegt starken individuellen Schwankungen. Durch Atophan wird der Harnsäuregehalt des Blutes nicht verändert. Aus Rinderblut, nicht aber aus Pferdeblut, ist fast regelmäßig Harnsäure isolierbar. — Ein konstanter Bestandteil des Menschen- und Tierblutes sind Purinbasen; am reichlichsten sind sie im Menschenblute anzutreffen. Ihre Menge überwiegt diejenige der gleichzeitig vorhandenen Harnsäure beim purinfrei ernährten Menschen etwa um das 4—10fache. (Wien. klin. Wchschr. 25. 1863—64. 21/11. 1912. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.)

PROSKAUER.

**A. Behre und K. Frerichs, Zur Untersuchung und Beurteilung der Sardellenbutter.** Der Begriff der Sardelle ist nicht unveränderlich u. namentlich im Handel sind die Begriffe über Sardellen, Anchovis, Sardinen und gewisse Heringsarten anscheinend recht verwirrt. Nach LEBBIN (Allgemeine Nahrungsmittelkunde 1911. 129) soll der Fisch, der die Sardelle gibt, derselbe sein, der auch die echten Anchovis liefert (*Engraulis encrasicolus*); andererseits werden auch die Bezeichnungen „Sardelle“ u. „Sardine“ für denselben Fisch (*Clupea pilchardus*) gebraucht. Man wird also an „Sardellenbutter“ die gleichen Anforderungen stellen, die an echte Anchovisbutter zu stellen wären. Vf. haben verschiedene Proben Sardellen (4) und Heringe (2) nach BUTTENBERG und STÜBER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u.

Genußmittel 12. 340; C. 1906. II. 1531) untersucht; danach u. nach den Unters. anderer Autoren beträgt der Gehalt an:

	Fett	Refraktion des Fettes bei 40°	Jodzahl des Fettes
bei Sardellen (9 Analysen) . .	0,84 — 2,33%	68,2—76,3	128,3—176,7
bei Heringen (9 Analysen) . .	4,80—15,42 „	63,2—66,8	101,1—117,4
bei Anchovis (2 Analysen) . .	8,07 u. 9,85 „	68,0	128,3
bei Sardinen (2 Analysen) . .	8,07 u. 11,81 „	66,5	128,5

Auf Grund der Unters. selbst hergestellter Proben Fischbutter (im Verhältnis 15 oder 7 $\frac{1}{2}$ % Butter mit der entsprechenden Menge Fisch) kann man sagen, daß Sardellenbutter des Handels mit weniger als etwa 10% Fett im allgemeinen keine fremden Fische enthalten kann, daß bei etwa 15% Fett in unverfälschter Sardellenbutter die Jodzahl 60 und Refraktion 50 nicht wesentlich übersteigen dürfte. Bei Verarbeitung gleicher Mengen Fische und Butter läßt sich eine Verfälschung der Sardellenbutter durch fremde Fische nicht mehr nachweisen, unter der Voraussetzung, daß sich reine Sardellen von den Ersatzfischen durch niedrigen Fettgehalt unterscheiden. Die angegebenen Zahlen sollen keineswegs als Grenzzahlen gelten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 24. 676—82. 1/12. [16/10.] 1912. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt. d. Stadt.) RÜHLE.

Norman Evers, *Der Nachweis und die Bestimmung von Erdnußöl*. Vf. wendet dazu die BELLIERSche Probe; die Ergebnisse der Arbeiten von FRANZ u. von ADLER (Ztschr. f. Unters. Nahrg- u. Genußmittel 23. 676; C. 1912. II. 757) hierüber werden bestätigt. Nach eingehender Erörterung des Verf. und seiner Grundlagen wird folgende Ausführungsart vorgeschlagen: 5 g Öl werden mit 25 cem alkoh. KOH (80 g KOH in 80 cem W. gel. u. mit 90%ig. A. auf 1 l verd.) etwa 5 Min. am Rückflußkühler verseift; die h. Seifenslg. wird mit 7,5 cem Essigsäure (1 Eg. + 2 W.) und 100 cem 70%ig. A., der 1 Raum-% HCl enthält, versetzt und auf 12—14° während 1 Stde. abgekühlt. Der Nd. wird filtriert u. mit 1 Raum-% HCl enthaltendem 70%ig. A. ausgewaschen, bis das Filtrat sich auf Zusatz von W. nicht mehr trübt. Die Menge der Waschlfl. wird festgestellt. Der Nd. wird dann je nach seiner Menge aus 25—70 cem h. 90%ig. A. bei 15—20° umkrystallisiert. Die etwa vorhandenen Krystalle werden mit etwa der Hälfte der zum Krystallisieren verwendeten Menge 90%ig. A. und dann mit 50 cem 70%ig. A. gewaschen, in w. Ä. gel. und nach dessen Verdunsten getrocknet, gewogen und F. bestimmt. Liegt dieser unter 71°, so wird nochmals aus 90%ig. A. umkrystallisiert. Zur genauen Best. der Menge der vorhandenen *Arachinsäure* sind zu der gefundenen Menge noch kleine Zuschläge, die der Löslichkeit in 90- u. 70%ig. A. entsprechen (vgl. Original), zu machen. Haben sich aus 90%ig. A. keine Krystalle abgeschieden, so wird die Lsg. so weit mit W. verd., daß der A. 70%ig wird. Hiernach wurden in 4 Erdnußölen gefunden: bei Verwendung von 90%ig. A. zum Krystallisieren 4,54—5,10% Arachinsäure, F. 72—73°, bei 2 dieser Proben mit 70%ig. A. 5,66 u. 6,02% S., F. 71°. Je 1 Probe Sesam-, Cotton- und Olivenöl gaben entsprechend aus 70%ig. A. 0,24, 0,12 u. 0,42% einer S., F. 64°, 50—55°, 64—68°. Verschiedene andere Öle gaben keine Krystalle. (Vgl. nachf. Ref.) (The Analyst 37. 487—92. Nov. 537—38. Dez. [6/11.\*] 1912.) RÜHLE.

Heinrich Lüers, *Zum Nachweise von Erdnußöl in Olivenöl nach Franz-Adler*. Bei der Unters. zweier Olivenöle nach FRANZ-ADLER (vgl. vorstehendes Ref.), trat bei 16° eine reichliche Ausscheidung ein, die nicht auf Ggw. von Erdnußöl zurück-

zuführen war, vielmehr aus dem sauren K-Salz der *Myristinsäure*,  $KC_{14}H_{21}O_2 \cdot C_{14}H_{23}O_2$ , bestand. Beide Öle enthielten also einen abnorm hohen Gehalt an Myristinsäure, die bei der vorgeschriebenen Menge verd. Essigsäure nicht völlig in Freiheit gesetzt wird. Es ist deshalb wie folgt zu verfahren: 1 cem des Öles wird mit 5 cem etwa 8%ig. KOH (80 g KOH gel. in 80 g W. u. mit A. [90%ig.] zu 1 l gel.) 4 Min. verseift (Kühlrohr!), dann auf 25° abgekühlt, 1,5 cem verd. Essigsäure (1 Raumteil Eg. + 2 Raumteile W.) und genau 3 Tropfen Eg. und 50 cem A. (70%ig.) hinzugefügt und geschüttelt. Ist die Lsg. nicht ganz klar (höherer Gehalt an Erdnußöl), so wird erwärmt bis zum Verschwinden jeder Trübung und auf 16° abgekühlt (Umschütteln). Tritt nach 5 Min. keine Trübung ein, so wird auf 15,5° abgekühlt; tritt innerhalb dieser Zeit auch hierbei keine deutliche Trübung ein, so ist entweder kein, oder weniger als 5% Erdnußöl vorhanden. Natürlich kann man auch zunächst ohne Zusatz von konz. S. arbeiten und nur im Falle einer Trübung 3 Tropfen Eg. zusetzen, bis zur Klärung erwärmen u. abkühlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 683—84. 1/12. [2/11.] 1912. München. Lab. f. angew. Chem. u. Gärungschem. d. Kgl. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

A. Jonscher, *Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Kognaks, sowie Kognakverschnittes des Handels* (Vortrag auf der 17. ordentl. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V., am 27., 28. und 29/9. 1912 in Düsseldorf.) Vf. bespricht § 18, Absatz 1 u. 2 des Weingesetzes vom 7/4. 1909, wonach der Alkoholgehalt von Kognak ausschließlich, von Kognakverschnitt zu mindestens einem Zehntel des vorhandenen A. von Wein stammen muß. Als hervorstechende Bestandteile eines Weindestillates, bezüglich Kognaks sind *Acetaldehyd*, *Furfurol*, *höhere Alkohole* (Fuselöl), *Essigsäure* u. *Essigsäureäthylester* aufzufassen; ihre Menge wurde von LUSSON zu insgesamt 340 mg, berechnet auf 100 cem absol. A., festgesetzt, eine Zahl, die GIRARD u. CUNIASSE (Manuel Pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux, Paris 1899, MASSON et Cie.) auf 300 herabsetzten. TRÜBSBACH (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 255; C. 1908. II. 625) beschränkt sich bei der Beurteilung auf Feststellung des Gehaltes an flüchtiger S. und an Estern; aus den von ihm dafür angegebenen Werten läßt sich berechnen (mg auf 100 cem absol. A.), daß er 250 mg davon als erforderlich ansieht. Die genannten französischen Forscher haben ausschließlich französische Erzeugnisse untersucht; ihre Ergebnisse können demnach zur Beurteilung deutscher Weindestillate nicht Verwendung finden, da letztere unter ganz anderen Bedingungen (Rohmaterial und Brennweise) als erstere hergestellt werden. Als Rohmaterial dienen neuerdings neben französischen Brennweinen oder Weindestillaten viel griechische und italienische Brennweine; eigene Weine, wie in Frankreich, werden in Deutschland im allgemeinen nicht gebrannt. TRÜBSBACH (l. c.) stützt seine Unterss. auf Trinkweine und auf daraus zumeist im Laboratorium selbst hergestellte Destillate.

Weiterhin gibt Vf. die Ergebnisse seiner Unterss. zweier griechischer Brennweine und daraus in einer sächsischen Kognakbrennerei, soweit möglich nach französischer Art, im großen hergestellter Feinbrände an, sowie eines italienischen u. dreier französischer Feinbrände, die in Deutschland aus italienischen und französischen Brennweinen wie die ersteren gewonnen wurden. Die Ergebnisse (mg auf 100 cem absol. A.) sind in umstehender Tabelle angegeben.

Hieraus folgt, daß die LUSSON-GIRARDSche Zahl zur Beurteilung deutscher Weindestillate nicht ausreicht; trotzdem kommt dieser Zahl und dem damit zusammenhängenden Untersuchungsverf. eine große Bedeutung zu, insofern, als es wertvolle Beihilfe leistet zur Ausnutzung aller Bestandteile der verschiedenen Rauhrände; denn die LUSSON-GIRARDSche Zahl ist weiter nichts als der zahlenmäßige Ausdruck des Aromas und der Vollmundigkeit eines Kognaks, sie ver-

körpert eine gewisse Summe von Nebenbestandteilen der Dest., die zur Erzielung wahrer Kognakart erforderlich sind. Die TRÜBSBACHSche Zahl wird in keinem Falle erreicht; es ist hervorzuheben, daß hierdurch, namentlich durch die flüchtige S.,

	Feinbrände		
	Griechische 7 Proben	Italienische 1 Probe	Französische 3 Proben
Aldehyd . . . . .	6,7— 32,8	9,7	3,4— 11,8
Furfurol . . . . .	0,0— 1,2	2,6	1,0— 1,7
Fuselöl . . . . .	27,2—190,4	110,7	197,1—317,7
flüchtige Säure . . . . .	3,8— 13,3	10,2	10,6— 12,7
Ester . . . . .	33,6— 57,7	95,7	90,0—101,6
LUSSON-GIRARDSche Zahl . . . . .	86,1—294,2	228,9	324,1—346,4
TRÜBSBACHSche Zahl . . . . .	39,9— 71,0	105,9	102,7—114,2

die Eigenschaften eines Kognaks nicht günstig beeinflußt werden. Im Laufe seiner Unterss. konnte Vf. auch die Befunde von LENZ u. von WETZKE (Ztschr. f. öffentl. Ch. 6. 399 u. 7. 11) bestätigen, wonach *Furfurol* mit seiner An- oder Abwesenheit nicht ohne weiteres als Beweis für die völlige oder geteilte Weinnatur eines Kognakerzeugnisses anzusehen ist, da es beim Destillieren möglicherweise infolge Neubildung oder Kondensation entstehen kann. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 421—33. 30/11. 1912. Zittau.) RÜHLE.

**A. G. Woodmann und Lewis Davis**, *Die Bestimmung von Benzaldehyd in Maraschinokirschen und Maraschinobranntwein*. Vf. haben die Methode von DENIS und DUNBAR (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 256; C. 1909. II. 1703) zur Best. des *Benzaldehyds* in Mandelextrakten für die Best. des Benzaldehydgehaltes der Maraschinokirschenprodukte modifiziert. Die Fällung mittels der frisch zubereiteten, klaren Phenylhydrazinlsg. erfolgt in einer ungefähr 10% A. enthaltenden Lsg. Das Vol. derselben darf 110 ccm nicht übersteigen. Der Benzaldehydgehalt der Maraschinokirschen schwankt außerordentlich stark von 4,106 mg bis zu 36,07 mg pro 100 ccm, in Maraschinolikören wurden in 100 ccm 0,00—41,3 mg gefunden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 588—89. August. [9/4.] 1912. Boston, Massachusetts. Inst. of Technology.) STEINHORST.

**W. Fresenius und L. Grünhut**, *Zum Nachweis der Citronensäure im Wein*. Vergleichende Unterss. der Methoden zum Nachweis von *Citronensäure im Wein* nach DENIGÈS (Bull. Soc. P. de Bordeaux 1898. 33; C. 98. II. 134), MÖSLINGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 2. 105; C. 99. I. 549) und SCHINDLER (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 5. 1053; C. 1902. II. 1016) ergeben, daß die Rk. von DENIGÈS als beweiskräftig für den Nachweis eines Citronensäurezusatzes zum Wein nicht angesehen werden kann, daß dagegen die Rk. von MÖSLINGER, unter Berücksichtigung der Abänderung von KRUG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 394; C. 1906. I. 1803), eine solche Beweiskraft besitzt und bereits die Ggw. kleiner Citronensäuremengen deutlich erkennen läßt, und daß auch die Rk. von SCHINDLER gleichfalls Beweiskraft besitzt, daß sich jedoch kleine Mengen Citronensäure mit ihrer Hilfe nicht auffinden lassen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 31—35. 30/10. 1912. Chem. Lab. FRESENIUS, Wiesbaden.) JUNG.

**K. Bierbaum**, *Der Nachweis von Bestandteilen des Ricinussamens in Futtermitteln mit Hilfe der Komplementablenkungsmethode*. Für den forensischen Nachw.

von nicht entgifteten Ricinussamen in Futtermitteln eignet sich die Komplementablenkung mit spezifischem Antiserum am besten, da sie streng spezifisch ist, quantitativ verwertbare Resultate gibt u. sich mit ihr noch sehr kleine Mengen von Ricinussamen nachweisen lassen. Das Antiricinserum läßt sich leicht durch Immunisierung von Kaninchen mit Ricin erhalten; seine Einstellung erfolgt in der Weise, daß absteigende Mengen des bei 56° C.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade inaktivierten Serums mit je 1 cem einer Verdünnung 1:10000 von Ricin MERCK in 0,85% NaCl-Lsg. und der doppelten Menge der kleinsten, noch komplett l. Dosis frischen Meerschweinchenkomplements 1 Stde. bei 37° gehalten werden, worauf der Zusatz des hämolytischen Systems erfolgt. Als hämolytischer Amboceptor dient das inaktivierte Serum mit Hammelblutkörperchen vorbehandelter Kaninchen.

Die von MIESSNER (Mittlg. des Kaiser-Wilhelminst. Bromberg 1. Heft 3; 3. Heft 4) empfohlene Präcipitationsmethode kann als zuverlässig nicht angesehen werden, da Antiricinsera mit Extrakten aus Futtermitteln, die keine Ricinussamen enthalten, Ndd. geben können, wie auch Normalsera mit Extrakten aus Futterstoffen mit u. ohne Riciussamenzusatz zu präcipitieren vermögen. Auch die von MIESSNER und REWALD vorgeschlagene *Konglutinationsmethode* (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 2. 323; C. 1909. II. 43) hat nur geringen Wert, weil harmlose Futterstoffe, z. B. Bohnenmehl, ein sehr starkes Konglutinationsvermögen besitzen und daher die Ggw. von Ricinussamen in einem Futtermittel vortäuschen können. (Ztschr. f. Infektionskrankh., parasit. Krankh. u. Hyg. der Haustiere 12. 351–72. 26. 11. 1912. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

**K. K. Järvinen**, *Eine quantitative Bestimmungsmethode für Zucker im Harn*. Der Vf. erläutert an einem Beispiel das von ihm verwendete Verf. zur Zuckerbest. im Harn, das augenscheinlich richtige Resultate gibt und nur eine Erweiterung des ALMÉN-NYLANDERSchen Nachweises von Zucker zu einer quantitativen u. *colorimetrischen* Methode ist. Vorausgesetzt ist hierbei nur, daß das genannte Reagens immer und nur Zucker nachweist, und daß unter anderen bekannten Vorsichtsmaßregeln z. B. das Eiweiß entfernt worden ist. Der zu untersuchende Harn von bestimmter Konzentration wird colorimetrisch mit zuckerfreiem Harn von gleicher Konzentration durch Zusatz von 1%ig. Traubenzuckerlsg. und der ALMÉN-NYLANDERSchen Lsg. verglichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 14–15. 30/10. 1912. Chem. u. Samenkontrollstation, Wiborg, Finnland.) JUNG.

**Francis D. Dodge**, *Die Bestimmung des Eucalyptols (Cineols) in ätherischen Ölen*. Das Verfahren beruht darauf, daß kalte 5–6%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die in den zu untersuchenden Ölen vorhandenen Terpene bei 0° leicht oxydiert, während Eucalyptol unangegriffen bleibt. 10 cem Öl werden nach und nach bei 0° mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. versetzt. Terpenreiche Öle mit ca. 400 cem, terpenarme mit ca. 100 cem. Nachdem die Rk. aufgehört hat, läßt man unter gelegentlichem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen, versetzt mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{HCl}$  u. bringt das Öl in den Hals, aus dem es mittels einer Haarcapillare abgesaugt wird. Nach dem Waschen des Öles mittels wenig Alkali in einem graduierten Zylinder wird der Eucalyptolgehalt direkt ermittelt. Eucalyptusöle ergeben nach dieser Methode 52–85% Eucalyptol, Cajeputöle 50–61%. Ein auf diese Weise gereinigtes Eucalyptol zeigt die Eigenschaften:  $D_{20}^{25} 0,929–0,930$ ;  $\alpha_D = \pm 0$ ; l. in  $3\frac{1}{2}$  Vol. 60%ig. Sprit bei 25°. Andere gegen  $\text{KMnO}_4$  beständige Verbb., wie Campher, Fenchon, Bornylacetat zeigen bei gleicher Behandlung analog dem Eucalyptol eine Erhöhung des spez. Gewichtes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 592–93. August. [15/5.] 1912. Bayonne, N. J. Lab. DODGE und OLCOTT Co.) STEINHORST.

**P. Guigues**, *Scammonium und Scammoniaharz*. Vf. bespricht die Ausführungen von BOURDIER (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 97; C. 1912. I. 1153) unter Hinweis auf die früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] 24. 404; C. 1907. I. 309) von ihm mitgeteilten Beobachtungen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 641—48. November 1912. Beirut.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

**Carl Duisberg**, *Die neuesten Großtaten und Probleme der chemischen Industrie*. In dem auf dem 8. internationalen Kongreß für angew. Chemie zu New-York gehaltenen Vortrage gibt Vf. einen Überblick über die neuesten Errungenschaften auf dem Gebiete der anorganisch- und organisch-technischen, sowie pharmazeutischen Chemie und bespricht die Probleme, die die technische Chemie zurzeit besonders beschäftigen, u. unter denen dasjenige der Darst. künstlichen Kautschuks obenan steht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 749—60. Oktober. [Sept.\*] 1912; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 1—10. 3/1. [Dezember 1912.] Leverkusen a. Rhein.) HELLE.

**Rudolf Messel**, *Fortschritt in der technischen Chemie*. Als Präsident der Society of Chemical Industry schildert Vf. in diesem vor dem Chemist's Club zu New York bei Gelegenheit des 8. internationalen Kongresses für angew. Chemie gehaltenen Vortrage einige Fortschritte der techn. Chemie, wie die Carbid-, Acetylen- und  $\text{NH}_3$ -Darst., letztere nach den verschiedenen Verff., die Verwendung der Metalle Aluminium, Chrom, Wolfram und Tantal, sowie der seltenen Erden, die Einführung des Kontaktverf. in die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Industrie, an dessen Ausarbeitung er als Vorläufer von CL. WINKLER bedeutenden Anteil gehabt hat, die Erfolge bei der Verarbeitung der Cellulose usw. usw. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 767—71. Oktober. [Sept.\*] 1912.) HELLE.

**William M. Barr** und **R. E. Buchanan**, *Über die Bildung großer Mengen Schwefelwasserstoff in Abwasserleitungsanlagen und davon herrührende Zerstörung der festen Teile derselben*. In drei Abwasserleitungsanlagen wurde eine große Menge von Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher sich auf zwei Wegen gebildet hatte: a) durch bakterielle Zers. von schwefelhaltigen Eiweißstoffen und ähnlichen Substanzen; b) durch Reduktion von Sulfaten, welche in ungewöhnlicher Menge in den verwendeten Anlagen vorhanden waren. Von beiden Wegen scheint der zweite der für die Frage wichtigere zu sein. — Der für die Reduktion der Sulfate und für die B. des Schwefelwasserstoffs hauptsächlich in Betracht kommende Mikroorganismus scheint nahe verwandt, wenn nicht identisch mit dem *Spirillum desulfuricans*. Der Schwefelwasserstoff, welcher aus dem Abwasser als Gas entweicht, wird teilweise von der Feuchtigkeit an den unteren Teilen der Wände aufgenommen, und dann zum Teil durch Lufoxydation, zum Teil durch Bakterienwirkung oxydiert. Die entstehende Schwefelsäure wirkt auf die Kalkverbb. der Wände etc., bildet mit ihnen Gips u. gibt so Veranlassung zum Bruch der festen Teile. Oft findet sich auch eine noch nicht zu Sulfat oxydierte Ablagerung von freiem Schwefel vor. — Die Möglichkeit der Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure durch Bakterien wird demonstriert. Beggiatoaceen u. ein weiterer isolierter Bacillus sind wahrscheinlich die wichtigsten Organismen, welche diese Umwandlung vermitteln. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 564—67. August. [15/2.] 1912. Eng. Experim. Station State Coll. Ames Iowa.) BLOCH.

**Samuel Eyde**, *Oxydation atmosphärischen Stickstoffs und Entwicklung der daraus sich ergebenden Industrie in Norwegen*. In diesem auf dem 8. internationalen



Kongreß für angewandte Chemie zu New-York gehaltenen Vortrage gibt Vf. eine anschauliche Schilderung der Entw. der auf Nutzbarmachung des N-Gehaltes der Luft durch Oxydation abzielenden Verff. von BIRKELAND-EYDE und SCHÖNHERR-HERZBERGER. Welchen Umfang diese Industrie in Norwegen, die nicht nur den sogenannten Norgesalpeter, sondern auch  $\text{NH}_4$ -Nitrat und konz.  $\text{HNO}_3$  erzeugt, angenommen hat, ersieht man am besten aus den angegebenen Zahlen über den Kraftverbrauch der Fabriken Notodden, Svaelfos, Lienfos und Rjukan I (1911: 200 000 PS.) und das stete Anwachsen der Arbeiterschaft (1911: 1340). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 771—74. Oktober [Sept.\*] 1912.) HELLE.

**H. A. Bernthsen**, *Synthetisches Ammoniak*. (Die technische Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen.) Von den Verff. zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs, nämlich der Oxydation zu  $\text{HNO}_3$ , der Bindung an Metalle u. Metalloide zu Nitriden u. deren Zers. unter Gewinnung von  $\text{NH}_3$  und endlich der direkten Vereinigung von Stickstoff u. Wasserstoff sind bisher nur die beiden ersten von Bedeutung geworden, während das letzte noch vor wenigen Jahren als unlösbares technisches Problem gegolten hat. Vf. teilt in dem von ihm auf dem 8. internat. Kongreß für angewandte Chemie zu New-York gehaltenen Vortrage mit, daß auch dieses Problem inzwischen seine volle Lösung gefunden hat, daß sogar schon eine Fabrik, die nach dem neuen Verf. arbeiten soll, in Oppau bei Ludwigshafen am Rhein im Bau begriffen ist. Das neue Verf. gründet sich im wesentlichen auf Verss. von F. HABER, über die dieser schon kurz (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 244; C. 1910. I. 1559) berichtet hat. Bei der Übertragung auf technische Verhältnisse waren allerdings noch bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden, besonders bei der Beschaffung des für die Apparatur geeigneten Materiales, das den hohen Drucken (150 Atm. u. darüber) bei den zur Durchführung der Rk. erforderlichen hohen Temp. den nötigen Widerstand leisten mußte. Die Durcharbeitung des Verf. gab auch Veranlassung zu einem sehr eingehenden Studium der verschiedenen Katalysatoren, von denen HABER bereits als sehr wirksam das Osmium und Uran erkannt hatte; dabei stellte sich als außerordentlich wichtig heraus, daß  $\text{NH}_3$ -Katalysatoren allgemein durch die Ggw. von Fremdstoffen, wie Oxyden, Hydroxyden oder Salzen der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle, ferner insbesondere auch durch Metallverb. oder Metalle selbst (mit Ausnahme der niedrigschm. Pb, Sn, Zn, Bi) aktiviert, also in ihrer katalytischen Wirksamkeit außerordentlich verbessert werden können. Auch von Fremdstoffen freies, bei verhältnismäßig niedriger Temp. reduziertes Eisen, sowie unter gewissen Voraussetzungen auch Mo, Wo u. Mn sind gute  $\text{NH}_3$ -Katalysatoren. Für die technische Durchführung der  $\text{NH}_3$ -Katalyse war weiterhin die Erkenntnis von besonderer Wichtigkeit, daß für die Rk. auch spezielle Kontaktgifte existieren, wie S, Se, Te, P, As, B und deren Verb.; es galt also, nicht nur die Kontaktmasse frei von diesen Giften darzustellen, sondern auch die zu verbindenden Gase durften sie nicht enthalten. Aus allen diesen Beobachtungen hat sich dann die sichere Grundlage für einen zuverlässigen Dauerbetrieb mit guter  $\text{NH}_3$ -Ausbeute ergeben. Da die Darst. der zu vereinigenden Gase Stickstoff und Wasserstoff nach den verschiedensten Verff. u. billig möglich u. auch nicht an das Vorhandensein billiger Wasserkräfte gebunden ist, so kann dieses neue Verf. in allen Ländern ausgeübt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 760—67. Oktober. [Septbr.\*] 1912; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 10—16. 3/1.; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1273 bis 1290. November 1912.) HELLE.

**Curt Bunge**, *Über die Einwirkung von Barytwasser auf gewisse Glassorten*. In Büretten, in welchen sich  $\frac{1}{4}$ -n. Barytlauge befunden hatte, war eine Abscheidung

von körnigem *Bariumsulfat* erfolgt. Da weder durch die verwendete Lauge, noch durch das W., noch (nach einem blinden Vers.) durch die Verbrennungsprodd. des Leuchtgases Schwefelsäure in die Schmelze gelangt sein konnte, so blieb nur das Glas der Bürette als Schwefelsäurequelle übrig. Es zeigten sich u. Mk. zahlreiche dunkle Pünktchen als erste Angriffspunkte der Lauge auf die Glasmasse. — Auch *Kalkwasser* greift *sulfathaltige Gläser* an. — Bei derartigen Reagenzien muß man sich also vergewissern, ob die zur Aufbewahrung dienenden Gläser keine Sulfate (Anwendung von Glaubersalz zur Glasherst.), bezw. überhaupt keine Bestandteile enthalten, welche sich mit den Reagenzien umsetzen könnten. Der Vf. empfiehlt zu diesem Zweck, den Glaslieferungen einen Analysenschein beizugeben. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 15—17. 30/10. 1912. Dresden.)

BLOCH.

**P. A. Yoder**, *Das Anbringen von Marken auf Porzellan- und Quarztiegeln etc.* Der zu markierende Tiegel wird durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen in  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) gereinigt und dann an der zu markierenden Stelle in eine 5%ig. Gelatinelsg. getaucht. Nach dem Trocknen markiert man mittels eines Kautschukstempels, dessen Stempelkissen mit einer  $\text{PtCl}_4$ -Lsg., die 12—15% Pt enthält, getränkt ist. Nach dem Einbrennen der Marke wird poliert. Der gereinigte Tiegel kann auch mit einem Kautschukstempel, dessen Stempelkissen einen dicken Leinölfirnis enthält, gestempelt werden. Es muß in diesem Falle eine trockene, chinesische Farbe aufgestäubt werden. Nachdem der Firnis abgesetzt hat, entfernt man den Farbüberschuß und brennt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 567—68. August. [4/4.] 1912. Washington, Lab. of the U. S. Dep. of Agric.)

STEINHORST.

**Walter A. Schmidt**, *Staubbekämpfung in der Portland-Zementfabrikation nach dem Cottrellschen Niederschlagsverfahren.* Verschiedene von der Riverside Portland Cement Comp. versuchte Verf. führten zu keinem besonderen Erfolge, so daß Vf. es unternahm, das elektrische Niederschlagsverf. von F. G. COTTRELL (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 542; C. 1911. II. 1969), das zuerst nur beim  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Kontaktverf., dann aber auch zur Beseitigung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Schmelzhüttenrauch Anwendung gefunden hat, zu versuchen. Danach werden die mit Staub beladenen Abgase, die noch eine Temp. von etwa  $450^\circ$  haben, dem Einflusse einer Reihe von Elektroden ausgesetzt, die sich im Zustande der stillen oder Glimmentladung befinden; dabei schlägt sich der Staub auf besonderen, als Sammler dienenden Elektroden nieder, die, zweckmäßig zwischen den Entladungselektroden angeordnet, selbst keiner Entladung unterliegen und aller 3—4 Stdn. automatisch von dem auf ihnen niedergeschlagenen Staube befreit werden. Die nur als Elektrizitätsträger fungierenden Gase verlassen nach Entfernung des Staubes unverändert den Sehornstein. Das Verf. hat sich bewährt, und seine Kosten sind, da die Abnutzung der Apparate nicht größer als auch sonst ist, nur gering; sie belaufen sich für den gesamten Kraftbedarf einer 5000 Barrel-Mühle auf etwa 75 Kilowattstunden, dazu sind für Handarbeit während der Arbeitsschicht ein oder besser noch zwei Mann notwendig. — Die Riverside Portland Cement Comp., die zu ihrem Zement keinen Ton, sondern verwitternden Feldspat mit beträchtlichem Kaligehalt verarbeitet, erhält nach diesem Verf. einen kalihaltigen Sammelstaub; über die Verss., diesen direkt als Düngemittel zu verwerten oder aus ihm Kaliumsalze zu gewinnen, läßt sich noch kein abschließendes Urteil abgeben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 719—23. Oktober. [\*Sept.] 1912. Los Angeles. California.)

HELLE.

**Allerton S. Cushman**, *Bemerkungen über das Studium der Temperatursteigerungen beim Abbinden von Portlandzement.* Die Rkk., welche beim Abbinden des

mit W. durchfeuchteten Zements vor sich gehen, sind noch zu wenig bekannt, namentlich ist man noch nicht im Klaren über die dabei auftretenden Temperatursteigerungen. Vf. hat daher mit einem App., der hauptsächlich aus einem zinnernen Gefäße, das ein Kilo Zement nebst der zur Durchfeuchtung nötigen Menge W. (gewöhnlich angewandt 250 cem) aufnehmen kann, und das zur Konstanthaltung der Temp. in einen nach Art der sogenannten Kochkisten konstruierten Behälter eingesetzt ist, und einem besonders gebauten Thermometer besteht, Verss. über die beim Erhärten des Zements sich bemerkbar machenden Temperaturerhöhungen angestellt u. die erhaltenen Ergebnisse graphisch wiedergegeben. Er beabsichtigt damit noch nicht, Unterlagen für eine neue Theorie zu liefern, möchte vielmehr Andere zu ähnlichen Studien über die Vorgänge beim Erhärten des Zements anregen, um diese aufzuklären. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 728—31. Okt. [Sept.\*] 1912. Washington. D. C. Inst. of Industrial Research.) HELLE.

**R. Kržizan**, *Über Zerstörung von Wasserleitungsröhren*. Regellos über die Oberfläche gußeiserner Rohre zerstreute, von außen nach innen gehende Korrosionen (konische Löcher, umgeben von einer schwarzbraunen, graphitartigen M.) waren im wesentlichen auf eine elektrolytische Zers., nicht durch vagabundierende, sondern durch Lokalströme hervorgerufen, zurückzuführen. Die graphitähnliche M. bestand aus (%): Fe 5,98, Brauneisenstein 34,09, FeO-Phosphat 9,63, FeO-Silicat 37,16, FeO-Sulfat 0,47, C 11,42, S 0,097, Mn 1,362, Cu 0,296. Es haben also alle als Verunreinigung von Gußeisen auftretende Bestandteile eine bedeutende Steigerung, P u. Si zugleich eine weitgehende Oxydation erfahren. Das Einbettungsmaterial der Rohre war ein Lehm, der unregelmäßig verteilt krystallisierten Gips, zum Teil in ganzen Nestern auftretend, enthielt. Die B. von Lokalströmen war gegeben durch die Berührung des Graphits des Gußeisens mit dem Eisen, wobei eine Lsg. von Gips als Elektrolyt diente; die gebildete freie  $H_2SO_4$  löste das Eisen zu  $FeSO_4$  auf. Ein weiterer Stützpunkt für diese Erklärung ist auch das regellose Auftreten der Löcher, die nur dort entstanden, wo die Lehmschicht Gipsnester enthielt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 433—37. 30/11. [23/10.] 1912. Prag. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel [Deutsche Univ.]) RÜHLE.

**Robert D. Landrum**, *Emaile für Stahlbleche*. Vf. bespricht kurz die Rohmaterialien zur Herst. von *Emaile*, das Beizen des Eisens, die Herst. der Emailefritte, sowie das Brennen der Emaile. Vf. gibt in der Arbeit die Zus. einer erprobten deutschen weißen Emaile an und zeigt die Berechnung der einzelnen Bestandteile aus der Molekularformel der herzustellenden Emaile. In bezug auf die Einzelheiten muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 561—64. August. [4/4.] 1912. Canandaigna, N. Y. Lisk Manufact. Co., Ltd. Research Lab.) STEINHORST.

**V. P. Krauss**, *Kobalttrockner*. Unbefriedigende Ergebnisse mit Kobalttrocknern mögen z. T. an den Präparaten selbst gelegen haben, die nicht immer in der geeigneten Form geliefert worden sind; denn die im Handel vorkommenden Kobaltsalze sind meist Kobaltverbb., während nur *Kobaltiverbb.* beanspruchen können, wirksame Trockenmittel zu sein. Die letzteren lassen sich allerdings aus den ersten darstellen, wenn man sie einem Strome kalter, erhitzter oder ozonisierter Luft aussetzt, oder wenn man sie mit flüss. oder festen Oxydationsmitteln behandelt; dieses Verf. führt besser und schneller zum Ziele, wenn es auch nicht immer ganz ungefährlich ist. Statt mit 5—10% Blei- oder Mangansikkativen erreicht man bei rohem Leinöl mit 1—3% Kobalttrockenmittel denselben Effekt; verwendet werden hauptsächlich Kobaltiverbb. mit Harzsäuren (nach dem Fällen nur getrocknet oder

auch geschmolzen), Ölsäure, Leinölsäure oder den Säuren des chinesischen Holzöles (Tungöl), sowie eine Kombination von harz- u. leinölsaurem Kobalt, zu deren Bereitung Vf. Vorschriften gibt. Meist werden Mengen von 0,5 bis höchstens 5% in den betr. Ölen unter Rühren und Erhitzen bis auf 150—260° gelöst; übermäßig große Mengen des Trockenmittels wirken hemmend auf den Trockenprozeß. Der Hauptvorteil der Kobalttrockner ist darin zu finden, daß sie, wie MAXIMILIAN TOCH festgestellt hat, den billigeren halbtrocknenden Ölen, wie Sojabohnen-, Fisch-, selbst Mais- u. Baumwollsaamenöl, gleiches Trockenvermögen verleihen, wie dem Leinöl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 731—33. [Septbr.\*] Oktober. 1912. New York. TOCH Brothers. Research Lab.) HELLE.

A. E. Dunstan und J. F. Strevens, *Die Viscosität von Schmierölen*. Die Viscosität von Schmierölen ist leicht sehr genau festzustellen und ist wegen ihrer bei den einzelnen Schmierölen innerhalb weiter Grenzen schwankenden Werte sehr geeignet zur Feststellung der Wirksamkeit solcher Öle, ihrer Reinheit oder etwaiger Verfälschung. Zur Ausführung der Best. wird das Viscosimeter von OSTWALD empfohlen, das von MÜLLER, ORME & Co., High Holborn, zu beziehen ist. Die Best. ist bei verschiedenen Temp. (70—200°) auszuführen, und aus den erhaltenen Werten eine Temperaturkurve zu konstruieren, die das Verhalten eines Öles unter sonst bekannten Bedingungen annähernd im voraus erkennen läßt. Der bekannte App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Die Berechnung der Viscosität geschieht nach der Formel:  $K \times \text{Zeit} \times \text{Dichte}$ , worin  $K$  eine für den jeweils benutzten App. und eine bestimmte Temp. konstante Größe ist, deren Werte für verschiedene Temp. auf einer Geraden liegen. Zum Kalibrieren eines App. ist reines Phenol sehr geeignet, dessen Viscosität von verschiedenen Autoren bestimmt worden ist; sie beträgt bei 25° 0,0850, 45° 0,0404, 50° 0,0337, 60° 0,0253, 70° 0,0197. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1063—64. 30/11. [4/11.\*] 1912. East Ham Technical College, E.) RÜHLE.

P. Siedler, *Über Rosenkultur und Rosenölgewinnung in Bulgarien*. Vf. berichtet über die Beobachtungen, welche er auf seiner im Mai und Juni 1912 durch das Hauptgebiet der Rosenkultur Bulgariens unternommenen Reise über den Anbau der Rosen, die Dest. des Rosenöles, den Handel und die Verfälschung desselben gemacht hat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 476—94. [3/10.\* 1912]; Pharmaz. Ztg. 57. 997—98. 11/12. 1912.) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin, *Das dauerhafte Feuerfestmachen von Baumwollwaren*. Der Vf. bespricht zunächst eine Reihe älterer Verf., deren Zweck es war, Baumwollstoffe feuerfest zu machen, die aber alle den Nachteil besitzen, daß die angewandten Salze wasserlöslich sind, und also die Stoffe nach der Wäsche ihre Feuerfestigkeit wieder verlieren. Eine große Anzahl von Vers., die der Vf. anstellte, um ein Mittel zu finden, das diesen Nachteil nicht hat, führten zur folgenden Methode: Der Baumwollstoff wird mit einer Lsg. von Natriumstannat von 45° Tw. vollkommen imprägniert, getrocknet, dann durch eine Lsg. von Ammoniumsulfat von 15° Tw. gezogen und wieder getrocknet. Es entsteht dabei das auf der Faser festhaftende Zinnoxid und Natriumsulfat, das durch Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen ist der Stoff feuerfest und behält seine Feuerfestigkeit auch nach der Wäsche. (Chem. News 106. 249—51. 22/11. und 260—62. 29/11. [10/9.\*] 1912.) JUNG.

## Patente.

**Kl. 4g. Nr. 254982** vom 9/2. 1911. [16/12. 1912].

(Die Priorität der belgischen Anmeldung vom 18/2. 1910 ist anerkannt.)

**Albert Désiré Devos**, im Haag, Holland, *Kohlenwasserstoff-Glühlichtlampe*. Der Lampenballon ist mit Holzfilz als poröser M. gefüllt.

**Kl. 6a. Nr. 254592** vom 28/12. 1911. [7/12. 1912].

**Alfred Pollak**, Allach b. München, *Verfahren zur Erhöhung der Gärkraft von Hefe*. Die Hefe wird mit einer Lsg. von Hexamethylenetetramin vorbehandelt oder der zu vergärenden Fl. Hexamethylenetetramin zugesetzt.

**Kl. 6b. Nr. 254707** vom 18/11. 1910. [10/12. 1912].

**Eduard Pohl**, Rhöndorf a. Rhein, *Verfahren zur Beförderung von Keimungs- und Gärungsvorgängen*. Es werden anorganische Nähr- oder Reizstoffe in der Form von feingemahlenden Zeolithen oder als Zeolithe in Verb. mit bekannten Nähr- und Reizstoffen dem W., der Maische oder der Würze zugesetzt.

**Kl. 6e. Nr. 254708** vom 26/11. 1911. [10/12. 1912].

**Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland**, Berlin, *Verfahren zur Sicherung einer reinen Gärung in Essigbildnern*. In das automatische System der Bildner wird ein Reinzuchtbildner eingeschaltet, der teils mit der gewöhnlichen, sterilen Fabrikmaische, teils mit einer besonderen Nährlsg. beschickt wird, und dessen bakterienreicher Reinzuchtessig dauernd den eigentlichen Bildnern mit der Fabrikmaische zugeführt wird.

**Kl. 8k. Nr. 255302** vom 1/11. 1911. [28/12. 1912].

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zum Appretieren, Füllen, Beschweren oder Schlichten von Geweben, bezw. Gespinsten mit Viscose für sich oder im Gemisch mit anderen Appretur-, bezw. Schlichtmitteln oder mit weichmachenden Mitteln oder Füllstoffen oder Pigmenten oder Farbstoffen für sich oder im Gemisch untereinander*. Die Gewebe oder Gespinste werden mit einer Cellulosexanthogenatlsg. (Viscose) behandelt, deren Gehalt an Ätzkalien (Alkalihydroxyden) zum mindesten so viel beträgt als ihr Gehalt an Cellulose, bezw. Hydrocellulose.

**Kl. 8k. Nr. 254762** vom 15/11. 1910. [13/12. 1912].

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Appreturen, Füllungen, Schichten, Druck- und Auftragsschichten, Anstrichen, Überzügen jeder Art, Häuten (Films), Fäden, Klebstoffen, Kitten, Bindemitteln, elastischen und plastischen Massen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Schwefelderivaten, also Mercaptanen (Thiolen, Thioalkoholen), Sulfiden und Polysulfiden der KW-stoffe und Alkohole, sowie ihrer Anhydride (Alkylenoxyde, Glycide) und ihrer Polymeren (Pyrokörper) für sich oder im Gemisch untereinander oder mit Substanzen, die für obige Zwecke geeignet sind, wie Cellulose und ihre Derivate, wie Viscose (Cellulosexanthogenat) in jeder Form, Nitrocellulosen (Cellulosenitrate), Celluloid, Celluloseacetate (Acetylcellulosen), Leim u. dgl. für sich oder im Gemisch untereinander bei An- oder Abwesenheit von anderen weichmachenden Mitteln, Farbstoffen, Füllstoffen, organischen oder anorganischen Pigmenten u. dgl.

**Kl. 8m. Nr. 254763** vom 22/10. 1911. [12/12. 1912].  
(Zus.-Pat. zu Nr. 149676 vom 2/4. 1903; früheres Zus.-Pat. 209121;  
C. 1909. I. 1678.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn u. dgl.** Es werden ätherifizierte Aminoxydiphenylamine, z. B. *o*-Methoxy-*p*-aminodiphenylamin, verwendet. Die esterifizierten Aminoxydiphenylamine werden erhalten, indem man z. B. Chlornitrobenzolsulfosäuren mit Aminoanisolen in Ggw. von säurebindenden Mitteln, wie Kreide, kondensiert, die entstandenen Nitroverb. in üblicher Weise reduziert und aus den entstandenen Methoxy-*p*-aminodiphenylaminsulfosäuren die Sulfogruppe durch Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure abspaltet. Die freien Basen werden als dunkel gefärbte Substanzen erhalten, die in verd. Salzsäure leicht löslich sind.

**Kl. 8m. Nr. 255115** vom 24/6. 1910. [21/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und in Elberfeld, Verfahren zur Erzeugung von roten waschechten Färbungen auf der Faser.** Wenn man die Amino- oder Sulfaminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäuren und ihre im Benzolkern substituierten Derivate diazotiert und mit dem symmetrischen Harnstoff der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure zu Mono- oder Disazofarbstoffen vereinigt, so erhält man Farbstoffe, die sich auf der Faser mit diazotiertem Nitranilin zu vollen Scharlachnuancen entwickeln lassen, die eine durch ähnliche Kombination bisher nicht erreichte Klarheit bei guter Ätzbarkeit und Wäsche besitzen, während die in Substanz hergestellten Farbstoffe wertlose Prodd. sind, die kaum Affinität zur Faser besitzen.

**Kl. 8m. Nr. 255116** vom 10/2. 1911. [21/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252575; C. 1912. II. 1706.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Erzeugung von roten Färbungen auf der Faser.** An Stelle der nach dem Hauptpat. verwandten Diazoverb. gelangen hier andere Diazoverbb. aus solchen Derivv. der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure zur Anwendung, die in der Aminogruppe durch einen Rest substituiert sind, der eine oder zwei Aminoarylgruppen enthält, und die noch eine ringförmige Verknüpfung des Stickstoffatoms der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure durch Kohlenstoff- oder Stickstoffatome mit dem Naphthalin- oder den Arylkernen besitzen. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *m, m'*-Diaminodiphenyl-1,2-naphtriazin-5-oxy-7-sulfosäure.

**Kl. 8m. Nr. 255253** vom 6/10. 1911. [21/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246288; C. 1912. I. 1871.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung ätzbarer Färbungen auf Baumwolle.** Es liefern die Monoazofarbstoffe aus diazotierter 1,8-Aminonaphthol-5,7-disulfosäure und Metadiaminen, auf Baumwolle geklotzt und mit Nitrodiazobenzol entwickelt, schwärzliche Braun, welche gut ätzbar sind, eine gute Waschechtheit besitzen und sich durch größere Lichtechtheit auszeichnen.

**Kl. 12e. Nr. 255122** vom 6/2. 1912. [28/12. 1912].

**Hugo Schließmann, Nordhausen a. Harz, und Carl Wolf, Mähr.-Neustadt, Österreich, Verfahren zum Abscheiden und Wiedergewinnen von Metalloxyden aus Schmelzhüttenrauch durch dessen Führung längs gekühlter Flächen im Zickzackwege.** Der Schmelzhüttenrauch wird durch nach dem Ringsystem angeordnete Kühlkammern geleitet.

**Kl. 12g. Nr. 255071** vom 29/3. 1912. [21/12. 1912].

**Feodor Lehmann**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Titanmetall enthaltenden Kontaktkörpern*. Das *Titan* ist nur in feinsten Verteilung, und zwar vermengt mit anderen fein verteilten Metallen und niedergeschlagen auf indifferente Körper wirksam.

**Kl. 12h. Nr. 254594** vom 13/1. 1911. [10/12. 1912].

**Joseph Nußbaum**, Wien, *Einrichtung zur Heizung elektrolytischer Zellen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von aus keramischer M. bestehenden Heizrohren, in welchen je ein zweites engeres Rohr aus beliebigem Material für die Zuführung von Dampf oder zur Ableitung des Kondenswassers angeordnet ist.

**Kl. 12h. Nr. 254764** vom 17/6. 1911. [14/12. 1912].

**Josef Effgen**, Charlottenburg, *Elektroden für filterpressenartig gebaute Elektrolyseapparate*. Der obere Boden der Elektrode besteht aus einem Profil oder zwei mit den Schenkeln verbundenen Profilen o. dgl., deren freie Schenkel der Elektrode zugekehrt sind, so daß diese zu beiden Seiten derselben Gaskammern bilden, während der untere Boden und die Seitenwände aus gleichen ev. zusammengesetzten Profilen mit der Elektrode abgewendeten Schenkeln hergestellt sind, so daß die Flächen der Schenkel große Dichtungsflächen bilden.

**Kl. 12h. Nr. 255072** vom 7/2. 1911. [24/12. 1912].

**Chemische Fabrik Buckau**, Magdeburg, *Verfahren zur Erzeugung von Elektroden durch Behandlung von Eisen oder Eisen-Sauerstoffverbindungen mit Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Eisenmaterial in einem Wasserdampfstrom so lange auf 1000° erhitzt, bis es in eine Eisenoxyduloxymasse mit einem Überschuß an Eisenoxydul über theoretisches Eisenoxyduloxyd übergegangen ist. Als Zusatz eignet sich Kieselsäure, welche, mit einem Teil der Sauerstoffverb. des Eisens zu Silicaten zusammentretend, das übrige Gebilde verkittet.

**Kl. 12i. Nr. 254593** vom 24/10. 1911. [9/12. 1912].

**Friedrich Bergius**, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff aus Metallen und Wasser*. Es besteht darin, daß man das W. in flüssigem Zustande über den Kp. erhitzt, also im geschlossenen Gefäß auf die Metalle wirken läßt. Die Rk. zwischen Eisen und W. ist so heftig, daß man dabei *Wasserstoff* mit Drucken von mehr als 100 Atm. gewinnen kann, so daß das kostspielige und beschwerliche Komprimieren des Wasserstoffes für technische Zwecke in Fortfall kommt. Zur Beschleunigung der Rk. kann man elektrolytisch leitende Stoffe, z. B. Salze, hinzufügen. Außer dem W. zersetzenden Metall kann man noch ein anderes edleres, z. B. Kupfer, mit der Fl. u. dem aufzulösenden Metall selbst in Berührung bringen.

**Kl. 12i. Nr. 255029** vom 9/4. 1910. [16/12. 1912].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung hochprozentiger Schwefelalkali- oder -erdalkaliverbindungen*, im Schachtofen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Ofen mit dem Sulfat so viel Kohle zuführt, daß die abfließende Schmelze einen geringen Prozentsatz an Kohle aufweist.

**Kl. 12k. Nr. 254934** vom 3/8. 1911. [11/12. 1912].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 13/8. 1910 ist anerkannt.)  
**Société générale des nitrures**, Paris, *Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen*, gekennzeichnet durch die Anwendung von *Wolfram* oder einer Legierung dieses Metalles als Katalysator. Man verwendet

vorteilhaft Temp. zwischen 500 u. 800°. Das Metall wird in einer Form benutzt, in der es eine möglichst große Oberfläche bietet, beispielsweise in Form eines Pulvers, das auf einer gasdurchlässigen Unterlage, z. B. Asbest, ausgebreitet ist.

**Kl. 12k. Nr. 254935** vom 11/4. 1911. [12/12. 1912].

**Traine & Hellmers**, Cöln a. Rh., und **Heinrich Weyer**, Delbrück b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Calciumnitrat* mit überschüssigem *Ammoniumsulfat* mit oder ohne Zusatz von W. unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck bis zur völligen Wasseraustreibung u. Schmelzung erhitzt und die entwässerte zerkleinerte Reaktionsmasse mittels eines nur das *Ammoniumnitrat* aufnehmenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise A. auslaugt.

**Kl. 12k. Nr. 254936** vom 21/12. 1910. [13/12. 1912].

**Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Lothringen**, Gerthe i. W., *Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumnitrat aus entteerten Gasen der trocknen Destillation u. dgl. durch Absorption in Calciumnitratlösung*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase unentwässert u. unabgekühlt in Calciumnitratlsg. leitet, von dem ausgeschiedenen Calciumcarbonat trennt u. die Lsg., gegebenenfalls nach vorherigem Ansäuern u. Erhitzen, weiter verarbeitet.

**Kl. 12k. Nr. 255073** vom 4/7. 1911. [27/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228539; C. 1910. II. 1694.)

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., **O. Dieffenbach** und **W. Moldenhauer**, Darmstadt, *Verfahren und Ofen zur Durchführung von Gasreaktionen, im besonderen zur Herstellung von Cyanwasserstoffsäure*. Die untere Kohle wird in Form einer Kohlensäule von unten her dem Abbrande entsprechend ununterbrochen nachgeschoben, so daß der elektrische Lichtbogen annähernd auf derselben Höhe bleiben kann, u. der Durchgang der Reaktionsprodd. durch hoch-erhitzte Kohle an der Seite der oberen Elektrode vermieden wird.

**Kl. 12i. Nr. 254544** vom 24/5. 1911. [9/12. 1912].

**Chemische Fabrik Rhenania**, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rheinl., *Verfahren zum Aufschließen alkalihaltiger Silicatgesteine mittels Kalks*. Es findet der bei der Fabrikation der kaustischen Soda oder beim Leblanc-Soda-Verf. oder bei ähnlichen Verff. abfallende Kalkschlamm Verwendung. Zweckmäßig wird dem Kalkschlamm das aufzuschließende Silicatgestein in Pulverform einverleibt, worauf die so erhaltene plastische M. gegläht wird.

**Kl. 12i. Nr. 254779** vom 9/8. 1907. [14/12. 1912].

**Jean Billiter** und **Kaliwerke Aschersleben**, Aschersleben, *Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen, z. B. der Lösungen der Chloralkalien*, unter wasser-rechter Trennung der ungleich temperierten Anoden- und Kathodenschicht. Die höhere Temp. der oberen Schicht (im Falle der Chloridelektrolyse der Anodenschicht), in welche die Zufuhr von frischer Elektrolytlsg. erfolgt, wird durch auf die Oberfläche der Fl. geleiteten Dampf oder durch oberhalb oder in Höhe der oberen Elektrode angeordnete Heizrohre bewirkt.

**Kl. 12i. Nr. 254780** vom 9/4. 1908. [17/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 191234 vom 23/1. 1906; C. 1908. I. 318.)

**Jean Billiter**, Aschersleben, *Verfahren und Einrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien nach Patent 191234*. Der Elektrolyt wird in Höhe der Anoden zu-



geführt u. beheizt, während die mit dem Elektrolyten zugeführte Lösungsflüssigkeit als alkalireichste, schwerste, das Diaphragma durchdringende Schicht aus dem lediglich mit dieser Schicht gespeisten Kathodenraume abfließt.

Kl. 12o. Nr. 254420 vom 1/9. 1910. [2/12. 1912].

Isaac King Phelps, Washington, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung organischer Säuren und ihrer Ester aus Oxy- und Ketonensäuren oder ihren Estern* durch Behandlung mit Jodwasserstoff oder mit Jod u. Phosphor, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion entweder in Ggw. eines organischen Lösungsmittels, wie z. B. Eg., allein oder in Verbindung mit einem Katalysator, wie z. B. Zinkchlorid, ausführt. Hierbei ist ein Erhitzen unter Druck nicht erforderlich, u. es wird fast theoretische Ausbeute erzielt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Bernsteinsäure* und *Fumarsäure* aus *Weinsäure*, u. zwar entsteht Fumarsäure bei Verringerung der Phosphormenge.

Kl. 12o. Nr. 254421 vom 3/8. 1911. [6/12. 1912].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Stibinsäuren*. Es wurde gefunden, daß aromatische Stibinsäuren in vorzüglicher Ausbeute hergestellt werden können, wenn man aromatische Amine in Form ihrer Diazoverbb. mit Salzen der antimonigen Säure umsetzt und aus den entstehenden Diazoantimoniten die Diazogruppe abspaltet. — Die aus Diazoniumsulfat und Natriumantimonit dargestellte *Phenylstibinsäure* ist ein amorphes Pulver, das sich bei 250° noch nicht verändert, wird bei höherer Temp. völlig zers. Beim Stehen oder Erwärmen der ammoniak. Lsg. krystallisiert ein Ammoniumsalz, das beim Aufbewahren langsam einen Teil seines Ammoniaks verliert. Phenylstibinsäure löst sich leicht in Sodalg. und verd. Natronlauge; durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge oder von Kochsalzlg. wird ein Natriumsalz abgeschieden. Fällt man mit Kochsalzlg., so erhält man ein kochsalzhaltiges Natriumsalz, das nach dem Trocknen durch Behandeln mit A. von dem darin unl. Kochsalz getrennt und in reiner Form erhalten werden kann. Es ist wl. in W.; etwa  $\frac{1}{2}$  % ig. Lsgg. sind bei Zimmertemp. haltbar und reagieren neutral, beim Erwärmen fällt ein weißer Nd. aus, der durch Zusatz von Natronlauge wieder in Lsg. gebracht werden kann. Neutrallösliche Salze erhält man durch Auflösen von Phenylstibinsäure in  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  Mol. Alkali und nachheriges Eindampfen im Vakuum; Salze mit  $\frac{1}{3}$  Mol. Alkali reagieren neutral nur in starker Verd. (etwa  $\frac{1}{2}$  %); die mit 1 oder 2 Mol. Alkali hergestellten normalen Salze reagieren alkal. — *p-Oxyphenylstibinsäure* (aus diazot. p-Aminophenol) ist wl. in k. W., l. in h. W., ll. in wss. Methylalkohol; ll. in Ammoniak, ein Zusatz von Chlorammonium scheidet festes Ammoniumsalz ab; aus den Lsgg. in Alkalien und Alkalicarbonaten werden die Alkalisalze durch Kochsalz abgeschieden. — *Acetyl-p-aminophenylstibinsäure* (aus diazot. p-Aminophenol) ist ll. in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten; das Na-Salz ist ll. in W., in Alkali wl. Durch Verseifung entsteht *p-Aminophenylstibinsäure*, ll. in Alkalien und SS.; durch Diazotieren u. Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol in sodaalkal. Lsg. wird ein roter Azofarbstoff gebildet.

Kl. 12o. Nr. 254450 vom 7/12. 1911. [3/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252578 vom 27/6. 1911; C. 1912. II. 1708.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloranthrachinonen*. An Stelle der  $\alpha$ -Nitroanthrachinone werden die  $\beta$ -Nitroanthrachinone, bzw.  $\beta$ - $\alpha$ -Polynitroanthrachinone oder deren Homologe, evtl. in geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmitteln, mit Chlor behandelt. Bei Anwendung homologer  $\beta$ -Nitroanthrachinone kann mit dem Ersatz der Nitrogruppe

gleichzeitig eine Chlorierung in der Seitenkette eintreten. -- Die Lsg. bzw. Suspension von *2-Nitro-3-methylanthrachinon* in Trichlorbenzol liefert mit Chlor bei 150—180° nach dem Abdestillieren des Trichlorbenzols im Vakuum ein hellgelbes Pulver, welches vorwiegend aus  $\omega$ -Trichlor- neben  $\omega$ -Dichlor-3-methyl-2-chloranthrachinon besteht. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure geht der Körper unter Entw. von Salzsäure in ein durch Behandeln mit verd. Sodalsg. leicht trennbares Gemisch von *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure*, F. 230°, und *2-Chloranthrachinon-3-aldehyd*, F. 229°, über. — Aus dem techn. Gemisch von 1,6- und 1,7-Dinitroanthrachinon gewinnt man *1,6-Dichloranthrachinon*,  $C_{14}H_8O_2Cl_2$ , F. 202—204°.

**Kl. 12o. Nr. 254471** vom 1/2. 1912. [4/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251805 vom 21/1. 1912; C. 1912. II. 1503.)

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Halogenameisensäureestern*. Die tertiären Halogenformiate, farblose Flüssigkeiten, spalten sehr leicht, teilweise schon bei Zimmertemp., Kohlendioxyd und Halogenwasserstoff ab unter B. ungesättigter Verb. Gefördert wird dieser Zerfall durch höhere Temp., sowie durch Berührung mit Agenzien, welche halogenwasserstoffziehend wirken, wie W., Basen usw. Bei der Darst. von Derivaten tertiärer Alkohole nach dem Verf. des Hauptpat. wird deshalb zweckmäßig bei Temp. unter 0° gearbeitet und bei der Aufarbeitung die Verwendung von W. oder anderen halogenwasserstoffziehenden Agenzien vermieden. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des *Chlorformiats* von *Dimethyläthylcarbinol* (man löst Dimethyläthylcarbinol in Ä., leitet Phosgen ein und tropft unter Kühlung durch Kältemischung langsam Chinolin, in gleich viel Ä. gel., hinzu). Das Chlorformiat ist eine ungefärbte Fl. von scharfem, an das Carbinol erinnerndem Geruch. Da es sich schon bei 20° unter Gasentw. zers., kann es auch im Vakuum nicht destilliert werden. Die tertiären Halogenformiate bilden mit Verb., welche aktiven Wasserstoff enthalten, unter Austritt von Halogenwasserstoff beständige Prodd. von therapeutischem Wert.

**Kl. 12o. Nr. 254472** vom 29/2. 1912. [3/12. 1912].

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Urethanen tertiärer Alkohole* vom Typus  $RO \cdot CO \cdot N \begin{matrix} R_1 \\ < \\ R_2 \end{matrix}$  (wobei RO den Rest eines tertiären Alkohols,  $R_1$  u.  $R_2$  Wasserstoff oder Alkyl, z. B.  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ , usw. bedeutet), dadurch gekennzeichnet, daß man tertiäre Halogenformiate (vgl. Pat. 254471; siehe vorst. Ref.) mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen zur Rk. bringt. — Das *Urethan* aus Dimethyläthylcarbinolchlorformiat und Ammoniak bildet leicht flüchtige, farblose Nadeln (aus PAe. oder verd. A.), F. 85—87°. — Das *Äthylurethan* des Dimethyläthylcarbinols ist ein farbloses Öl, das bei 89° (13 mm), bzw. 86° (11 mm) sd. Beim Schütteln mit 50%ig. Schwefelsäure in der Kälte regeneriert es — ebenso wie das nichtäthylierte Urethan — unter Kohlendioxydentw. den tertiären A., bzw. dessen Anhydrisationsprodd. — *Urethan* des *Methyläthylcarbinols*, farblose Nadeln (aus 30%ig. A.), F. 61°. — *Phenylurethan* des *Dimethyläthylcarbinols*, farblose Krystalle, F. 44—47°, Kp. 146°. *Methylphenylurethan* des *Dimethyläthylcarbinols* aus dem Chlorformiat u. Monomethylanilin, farbloses Öl, Kp. 133°. *p-Äthoxyphenylurethan* des *Dimethyläthylcarbinols*, aus dem Chlorformiat und p-Phenetidin, farblose, weiche Nadeln (aus PAe.), F. 88—90°.

**Kl. 12o. Nr. 254473** vom 21/11. 1911. [3/12. 1912].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Tetrahydroverbindungen der Benzolreihe*. Man erhält reine Tetrahydroverb. der Benzolreihe in vorzüglicher Ausbeute, wenn man die Dämpfe von

Monohalogensubstitutionsprodd. der völlig hydrierten Benzolkohlenwasserstoffe bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck über halogenwasserstoffbindende oder katalytisch wirkende Substanzen bei Temp. leitet, bei denen eine erhebliche Spaltung der gebildeten Tetrahydroverbb. unter B. von Diolefinen noch nicht stattfindet. Als katalytisch wirkende Substanzen können beispielsweise Verwendung finden: Bariumchlorid, Tonerde, Nickelchlorid usw. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Tetrahydrobenzol* aus *Chlorcyclohexan*.

Kl. 12. Nr. 254474 vom 20/9. 1910. [4/12. 1912].

Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid unter Verwendung eines Katalysators*. Als Katalysator werden Mangansuperoxyhydrate verwendet.

Kl. 12. Nr. 254529 vom 13/1. 1912. [6/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3*, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Oxybutyldimethylamin und 2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin mit Schwefelsäure erhitzt. — 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3 ist eine farblose, leicht bewegliche, in W. wl. Fl. von durchdringendem, coniinartigem Geruch. Kp. 113—116°. Es ist identisch mit EULERS sog. „ $\beta$ -Methyldimethylpyrrolidin“ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 57. 151). — 1-Dimethylaminobuten-3 ist eine farblose, coniinartig riechende Fl., Kp. 94—96°. — 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3 sollen zur Darst. von *Erythren* und *Isopren* Verwendung finden.

Kl. 12. Nr. 254530 vom 2/12. 1911. [7/12. 1912].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Strontium*. Die Darst. des cholsauren Strontiums erfolgt nach den bekannten Wegen der Salzdarstellung, z. B. aus Säure u. Base. Cholsaures Strontium,  $(C_{24}H_{48}O_5)_2Sr \cdot 10H_2O$ , krystallisiert in Form farbloser, sehr feiner Haarbüschel und wird durch stärkere SS. in seine Bestandteile zerlegt. Es wird gegen Gallensteinbeschwerden angewendet.

Kl. 12. Nr. 254665 vom 9/3. 1911. [7/12. 1912].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung ungesättigter Terpenkohlenwasserstoffe*. Es wurde gefunden, daß sich die *Terpineole*, *Terpine*, sowie deren Hydrate glatt und technisch leicht in ungesättigte Terpenkohlenwasserstoffe (*Dipenten* usw.) überführen lassen, wenn man sie mit nicht sauren, wasserabspaltenden, katalytisch wirkenden Substanzen auf Temp. unterhalb 500° erhitzt. Man kann die erwähnten Terpenalkohole entweder direkt im Ölbad mit dem Katalysator erhitzen oder vorteilhaft sie in Dampfform durch eine mit dem Katalysator beschickte Röhre leiten. In letzterem Fall ist es besonders zweckmäßig, die Dämpfe in verdünntem Zustand, welcher durch Mischung indifferenten Gase, wie Stickstoff usw., oder durch Druckverminderung herbeigeführt werden kann, überzuleiten. Bei höheren Temp. treten an Stelle der Terpenkohlenwasserstoffe gasförmige Zersetzungsprodd. auf.

Kl. 12. Nr. 254666 vom 8/10. 1911. [7/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 252158 vom 5/2. 1911; C. 1912. II. 1589.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines Esters der Dibromhydrozimtsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese S. statt in die Borneol- oder Isoborneolester in den Ester des Fenchylalkohols überführt, oder in den Zimtsäurefenchylester Brom ein-

führt. — *Dibromdihydrozimtsäurefenchylester* bildet farblose, geschmacklose Prismen (aus A.), F. 105°. Er wird wegen seiner beruhigenden Wrkg. therapeutisch verwendet.

**Kl. 12o. Nr. 254709** vom 12/2. 1911. [12/12. 1912].

**Sprengstoffwerke Dr. R. Nähnens & Co. Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren zur Gewinnung von Monochlorhydrin aus Glycerin und Salzsäure.** Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das Salzsäuregas unter Vakuum in das Glycerin oberhalb 100° eingeleitet wird. Die Temperatur wird zweckmäßig so gewählt, daß nicht nur die wss. Salzsäure, sondern auch das jeweils sich bildende Monochlorhydrin sofort abdestilliert. Hierzu ist etwa eine Temperatur von 150—160° notwendig. Bei dieser Temperatur geht das gebildete W., sowie die überschüssige Salzsäure auch sofort mit über, und das Monochlorhydrin kann durch fraktionierte Kondensation hiervon getrennt werden. Um das Verf. ununterbrochen zu gestalten, hat man nur nötig, in den Reaktionsraum stets ebensoviel Glycerin nachtreten zu lassen, als Reaktionsprodd. abdestillieren.

**Kl. 12o. Nr. 254710** vom 9/8. 1910. [9/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234289 vom 8/5. 1908; C. 1911. I. 1618.)

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., Grünau, Mark, Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon aus Anthracen,** dadurch gekennzeichnet, daß man das Anthracen nach inniger Mischung mit einem inerten festen Körper, wie Bimsstein oder Asbestpulver, bei Temp. von 100—200° mit Stickstoffdioxyd behandelt. Das erzeugte Anthrachinon ist frei von Nitroverb.

**Kl. 12o. Nr. 254754** vom 15/7. 1909. [11/12. 1912].

**Dynamit-Aktien-Gesellschaft vormals Alfred Nobel & Co., Hamburg, Verfahren zur heißen Scheidung von Nitroverbindungen von den Abfallsäuren.** Nach beendeter Nitrierung wird zur Nitrierecharge W. oder verd. Mineralsäure gegeben, und das Säure- und Nitrokörpergemisch wird der heißen Scheidung bei einer über dem Erstarrungspunkte der Nitroverb., z. B. *Trinitrotoluol*, liegenden Temp. unterworfen.

**Kl. 12o. Nr. 254858** vom 15/10. 1910. [14/12. 1912].

**Henry V. Walker, Newark, V. St. A., Verfahren zur Darstellung von als Lösungsmittel verwendbaren Alkylenoxyden,** dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Chlorhydrine, die durch Behandlung der bei der Petroleumdest. abfallenden olefinreichen fl. Fraktionen, wie der sogenannten Gasnaphtha, mit chlorfreier unterchloriger S. entstehen, eventuell nach Reinigung durch fraktionierte Dest., Salzsäure absplattende Mittel in der für die Darst. von Alkylenoxyden üblichen Weise einwirken läßt. Bei der Umwandlung in Chlorhydrine und Zers. mit kaustischem Alkali werden die Olefine in Olefinoxyde von der Formel:  $C_5H_{10}O$  bis  $C_8H_{16}O$  umgewandelt. Diese Olefinoxyde zeichnen sich durch einen ätherischen Geruch aus, sind unl. in W. u. stehen hinsichtlich des spezifischen Gewichtes zwischen 0,830 bis 0,855 u. hinsichtlich des Kp. zwischen 70—145°, entsprechend ihrem Kohlenstoffgehalt.

**Kl. 12o. Nr. 255121** vom 17/1. 1912. [24/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228901; C. 1911. I. 103.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Chloranthrachinoncarbonsäuren,** darin bestehend, daß man in dem Verf. des Hauptpat. das Anthrachinon durch seine Carbonsäuren ersetzt. — Anthrachinon-

$\beta$ -carbonsäure liefert *Dichloranthrachinon- $\beta$ -carbonsäure*, hellgelbe Krystalle, F. oberhalb 300°, l. in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit *p*-Toluidin erhält man einen intensiv grünen Farbkörper, welcher dem Chinizarin analog konstituiert ist; hieraus geht hervor, daß zwei Halogenatome in *p*-Stellung zueinander eingetreten sind. Ersetzt man die Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure durch die Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure, so entsteht ein analoges Derivat, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eg. in Krystallen erhalten wird, die bei 240—241° schm. Auch aus diesem Prod. wird durch Behandeln mit *p*-Toluidin ein Farbstoff vom Typus des Chinizingrüns gewonnen.

Kl. 12<sup>o</sup>. Nr. 255441 vom 31/5. 1911. [31/12. 1912].

**Peter Engelskirchen**, Cöln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Darstellung von Ameisensäureestern aus Natriumformiat*. Es wird ein Gemisch von einem Alkohol, Natriumformiat u. Natriumbisulfat erwärmt u. der gebildete Ester, falls er unter 100° sd., unter gewöhnlichem Druck, falls er über 100° sd., unter vermindertem Druck unter Rühren abdestilliert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Methylformiat*, *Äthylformiat* u. von *Isomylformiat*.

Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 254667 vom 16/6. 1911. [11/12. 1912].

**Elsässische Tabakmanufaktur vorm. J. Schaller & Bergmann**, Straßburg-Neudorf i. Els., *Verfahren zur Gewinnung von Nicotin* aus grünen Pflanzenteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man die betreffenden Ausgangsstoffe ohne vorherige Trocknung mit Alkalien, Kalk oder sonstigen, die Fermentation verhindernden Stoffen, wie Phenol, Formaldehyd oder Salicylsäure, vermischt, mit oder ohne vorherige Diffusion der Dest. mit Wasserdampf unterwirft und alsdann die bei der Dest. entweichenden nicotinhaltigen Dämpfe durch mit SS. beschickte Absorptionsgefäße leitet, wobei die Temp. der Absorptionsflüssigkeiten derjenigen der nicotinhaltigen Dämpfe mindestens gleichkommen muß.

Kl. 12<sup>p</sup>. Nr. 254711 vom 21/7. 1911. [11/12. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von  $\omega$ -methylschwefelsäuren Salzen aminosubstituierter Arylpyrazolone*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* oder dessen im Phenylkern substituierten Derivate, bezw. auf *1-Aminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* oder dessen 4-Alkylderivate *Formaldehydbisulfittalkali* oder *ammonium* in der Wärme einwirken läßt. Die durch Erwärmen von *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* mit Formaldehyd und Bisulfittatrium erhaltene Verb. sintert bei 231—233° unter Zers., löst sich in W. im Verhältnis von 1 : 1 und ist in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von A. fast unl. Chlorbarium und Quecksilberchlorid rufen in ihrer wss. Lsg. geringe Trübung hervor. Aus Silbernitrat wird allmählich Silber abgeschieden. Eisenchlorid in geringer Menge ruft Dunkelfärbung hervor, die nach einiger Zeit wieder verschwindet. Im Überschuß zugesetzt entsteht eine dunkelbraune Färbung, die nach einiger Zeit in Kirschrot umschlägt. Die Verb. aus *1-p-Tolyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*, Formaldehyd und Natriumbisulfat, aus Chlf. umkrystallisiert, sintert bei 120°, bei 125° tritt Zers. ein, sl. in W., l. in w. A. und Chlf. *1-p-Äthoxyphenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon*, F. 132—133°, erhalten durch Reduktion des durch Einw. von Nitrit auf *p-Äthoxy-2,3-dimethyl-5-pyrazol* entstandenen *p-Äthoxy-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolons*, gibt mit Formaldehyd und Natriumbisulfat eine Verb., die bei 113—115° schm. und sich bei 133—135° zers., sl. in W., l. in w. A. und Chlf. *1-p-Aminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* gibt mit Formaldehyd und Natriumbisulfat eine Verb., die ll. in W. und Methylalkohol, sl. in A. und unl. in Ä. und

Aceton ist. Die neuen Verbb. rufen schon in verhältnismäßig geringen Dosen hohe antipyretische und antineuralgische Wrkg. ohne die geringsten toxischen Erscheinungen hervor.

**Kl. 12p. Nr. 254712** vom 6/8. 1911. [11/12. 1912].

**Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung der Homologen des Hydrochinins**, darin bestehend, daß man Hydrocuprein in der üblichen Weise mit alkylierenden Mitteln, ausgenommen methylierenden, behandelt. Das schwefelsaure Salz des *Äthylhydrocupreins*,  $C_{21}H_{28}N_2O_2$ , krystallisiert in weißen Nadeln, swl. in W., ll. in A. — *Propylhydrocuprein*,  $C_{22}H_{30}N_2O_2$ , krystallisiert aus Essigester in feinen, farblosen Nadeln, F. 142°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in W. und Bzn. Die Verbb. besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften.

**Kl. 12p. Nr. 254859** vom 13/10. 1911. [14/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln am Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten und deren Leukoderivaten**, darin bestehend, daß man Indophenole bzw. Leukoindophenole aus *1,8-Diaminonaphthalin* und *p-Aminophenol* oder dessen Derivv. mit Schwefelkohlenstoff oder die Leukoindophenole mit Phosgen behandelt und, soweit die so erhaltenen Prodd. Indophenole sind, diese gegebenenfalls nach den üblichen Methoden zu den entsprechenden Leukoverbb. reduziert. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von *Thioperimidon-Indophenolen* bzw. *-Leukoindophenolen* durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf die Indophenole bzw. Leukoindophenole aus *1,8-Diaminonaphthalin* u. *p-Aminophenol* oder *2,6-Dichlor-1-oxy-4-aminobenzol* u. für die Herstellung von *Perimidon-Indophenolen* bzw. *-Leukoindophenolen* durch Einw. von Phosgen auf die genannten Leukoindophenole. Die neuen Prodd. sollen zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

**Kl. 12p. Nr. 254983** vom 16/3. 1912. [23/12. 1912].

**Wilhelm Holtschmidt, Köslin, Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Indigoklasse**, durch Reduktion von Indigo, dessen Homologen, Substitutionsprodd. oder Analogen, dadurch gekennzeichnet, daß man, insbesondere bei Anwendung von in W. löslichen Indigofarbstoffen, wie Indigosulfosäure oder deren Salzen sowie von in W. fein verteilbaren Indigofarbstoffen, wie Indigosulfat, die Reduktion mit einheitlichen Metallen in Blech-, Draht- oder irgendeiner anderen nicht fein verteilten, größere zusammenhängende Flächen bietende Form in wäßriger Lösung oder Suspension mit oder ohne Zusatz von Ammoniak oder Ammoniak entwickelnden Mitteln, insbesondere auch konz. Ammoniaklg. bzw. auch bei Ggw. von anderen Alkalien beliebiger Konzentration oder Säuren oder Salzen, zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp. bewirkt.

**Kl. 12p. Nr. 255304** vom 24/12. 1911. [24/12. 1912].

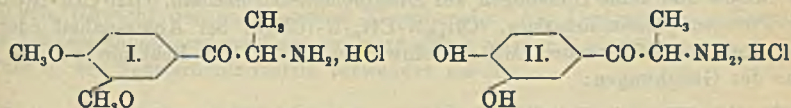
**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von N-Methylcarbazol**, darin bestehend, daß man Carbazolkalium mit Chloressigsäureester kondensiert, den entstandenen *Carbazyl-N-essigsäureester* verseift und die *Carbazyl-N-essigsäure* über ihren F. erhitzt. *Carbazyl-N-essigester*, erhalten durch Einw. von Chloressigsäureäthylester auf völlig trockenes Carbazolkalium, ist ll. in organischen Lösungsmitteln und schm., aus verd. Essigsäure oder A. umkrystallisiert, bei 97°. Die hieraus durch Verseifen gewonnene *Carbazyl-N-essigsäure* krystallisiert in farblosen glänzenden Blättchen, F. 215°, ll. in Ä. u. Eg. läßt sich aus A., Chlf. oder Xylol, am besten aber aus Essigester umkrystallisieren

Kl. 12 q. Nr. 254411 vom 30/11. 1910. [6/12. 1912].

Kurt Albert und Ludwig Berend, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von harzartigen, löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation in Ggw. von natürlichen Harzen oder Balsamen, beliebigen Teersorten oder Gemischen dieser Stoffe als Katalysatoren bewirkt. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß man zwecks Herst. konz. Harzlgg. (Lacke) bei der Kondensation ein für natürliche Harze bekanntes organ. Lösungsmittel zusetzt. Die erhaltenen Harze, die in Leinöl u. Terpentinöl oder in Alkohol u. Terpentinöl ll. sind, sind zur Herst. von Lacken, Imprägnierungs- u. Desinfektionsmitteln geeignet. Das Verf. wird an einer Reihe von Beispielen erläutert.

Kl. 12 q. Nr. 254438 vom 11/7. 1911. [6/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Aminoalkohole*, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Aminoketone der Einw. kolloidaler Metalle der Platingruppe u. Wasserstoff unterwirft. Die Reduktion verläuft sehr glatt u. liefert nahezu quantitative Ausbeuten. Durch Reduktion des salzsauren  $\alpha$ -Aminopropionylveratrols (I.), F. 220°, erhält man



das Dimethoxyphenyl- $\alpha$ -propanolamin, weiße Krystalle, F. 138°. Das salzsaure Salz bildet weiße Blättchen, F. 212°, in W. und A. l. Eisenchlorid färbt die Lsg. des Salzes nicht. — Salzsaures  $\alpha$ -Aminopropionylbrenzcatechin (II.), F. 236°, liefert bei der Reduktion Dioxyphehyl- $\alpha$ -propanolamin, F. 188°, in allen üblichen Lösungsmitteln wl. und unl. Das salzsaure Salz schm. unscharf bei etwa 95°. Es ist in W. u. A. ll., schwerer in Aceton. Seine Lsgg. geben mit Eisenchlorid eine kräftig grüne Färbung.

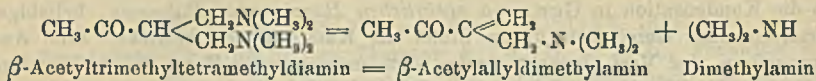
Kl. 12 q. Nr. 254510 vom 21/4. 1911. [6/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 2-Aminodiaryl-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäuren und 2-Aminodiaryl-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäuren, sowie deren Derivaten*, darin bestehend, daß man 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, bzw. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure oder 2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure, bzw. 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure mit Aminoverbb. der Diphenylreihe oder ihren Derivaten und Sulfiten behandelt. Die neuen Prodd. sind wertvolle Azofarbstoffkomponenten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von 2,4'-Aminodiphenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure durch Kochen von 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure mit Benzidin u. Natriumbisulfitslg., von 2,3'-Sulfo-4'-aminodiphenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure aus 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure durch Erhitzen mit Benzidinmonosulfosäure und einem Gemisch von Natrium- u. Ammoniumbisulfitslg., von 2,3'-Sulfo-4'-aminodiphenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure aus 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure, Benzidinmonosulfosäure und einem Gemisch von Natrium- und Ammoniumbisulfitslg., von 2,4'-Aminodiphenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure aus 2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure, Benzidin und Natriumbisulfitslg.

Kl. 12 q. Nr. 254713 vom 17/11. 1911. [11/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxybutylädimethylamin, CH<sub>3</sub>-*

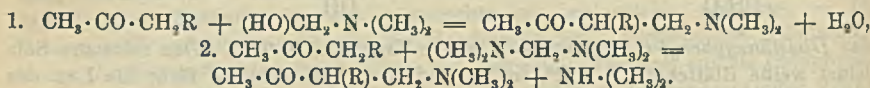
$\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß man  $\beta$ -Acetylallyldimethylamin,  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , mit Reduktionsmittel behandelt. —  $\beta$ -Acetylallyldimethylamin wird erhalten, durch Einw. von verd. SS. auf  $\beta$ -Acetyltrimethylenetetramethyldiamin, Kp.<sub>16,5</sub> 96—98° nach der Gleichung:



Das  $\beta$ -Acetylallyldimethylamin wird sehr leicht durch die üblichen Reduktionsmittel, auch elektrolytisch, reduziert. —  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxybutyldimethylamin ist ein farbloses Öl, Kp.<sub>17</sub> 67—69°.

Kl. 12 q. Nr. 254714 vom 17/11. 1911. [11/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Amino- und Diaminoketonen der aliphatischen Reihe, der allgemeinen Formeln:  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{R})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right\rangle$  (R = Wasserstoff oder Alkyl), dadurch gekennzeichnet, daß man Aceton und seine Homologen auf Dimethylaminooxymethan,  $(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , oder Tetramethyldiaminomethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , bei Abwesenheit oder in Ggw. von kondensierenden Mitteln einwirken läßt. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichungen:



Daneben können, indem der Rest  $-\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  noch ein zweites Mal in das Molekül des betreffenden Ketons eintritt, Ketodiamine der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{R})\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right\rangle$  entstehen.

Dimethylaminooxymethan und Tetramethyldiaminomethan können hierbei als solche in einheitlicher Form oder als Gemenge von Formaldehyd- und Dimethylaminlsgg. im entsprechenden molekularem Verhältnis zur Anwendung kommen. Als kondensierende Mittel seien genannt: Alkalien, Bicarbonat, Kalk, Magnesiumhydroxyd, organische Basen usw. Kondensiert man Methyläthylketon u. Dimethylaminooxymethan in Ggw. von Barytwasser, so erhält man ein Öl, aus dem durch wiederholte fraktionierte Dest.  $\beta$ -Acetylpropyldimethylamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , farbloses, dünnflüssiges, basisch riechendes Öl, Kp.<sub>13</sub> 51—51,5°, u.  $\beta$ , $\beta$ -Acetyltrimethyltetramethyldiamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right\rangle$ , farbloses, dickliches, fast geruchloses Öl, Kp.<sub>18</sub> 110—112°.

Aus Aceton und Dimethylaminooxymethan oder Tetramethyldiaminomethan erhält man  $\beta$ -Acetyläthylidimethylamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , farbloses Öl von stark ammoniakalischem Geruch, Kp.<sub>18</sub> 57—58°, und  $\beta$ -Acetyltrimethyltetramethyldiamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right\rangle$ , farbloses, dickliches, fast geruchloses Öl, Kp.<sub>16</sub> 96—98°. Die Produkte sollen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Erythren und Isopren dienen.

Kl. 12 q. Nr. 254715 vom 22/12. 1911. [11/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Leverkusen b. Cöln a/Rh., und in Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von halogensubstituierten Aminoxy-naphthalinsulfosäuren, darin bestehend, daß man die O-N-Diacidyllderivate der



2-Amino-5-oxynaphthalin-7 u. der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure mit chlorierenden oder bromierenden Mitteln behandelt und alsdann die Acidylgruppen abgespalten. Die halogensubstituierten Aminooxynaphthalinsulfosäuren unterscheiden sich von den nicht halogenierten durch das Fehlen der Fluorescenz in alkalischer Lösung. Ferner vermögen Diazoverbindungen nicht mehr nach der Aminoseite zu kuppeln, sondern nur noch nach der Hydroxylseite. Die dabei entstehenden Farbstoffe sind im allgemeinen blauer als die halogenfreien. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von 1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, weißes Krystallpulver, 1-Brom-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, 1-Chlor-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure und 1-Brom-2-amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure.

**Kl. 12q. Nr. 254716** vom 1/3. 1912. [11/12. 1912].

**F. Raschig**, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Gewinnung von 1-3-Dimethyl-5-oxybenzol aus Teerölen* durch fraktionierte Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei 200—225° siedenden Anteile des Teerphenols einer fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, hierbei die unter gewöhnlichem Druck bei 215—220° destillierenden Anteile gesondert auffängt und diese Fraktion auskrystallisieren läßt. Die Ausbeute an 1-3-Dimethyl-5-oxybenzol beträgt etwa 5% vom Gewicht der angewandten Teerphenole. Als Derivat des m-Kresols ist das 1-3-Dimethyl-5-oxybenzol ein außerordentlich starkes Desinfektionsmittel, es soll ferner in der Teerfarbenindustrie verwendet werden.

**Kl. 12q. Nr. 254860** vom 7/12. 1911. [16/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245523 vom 5/7. 1910; früheres Zus.-Pat. Nr. 248046; C. 1912. II. 214.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a/Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Homopiperonalamin*, durch Reduktion des Homopiperonaloxims mit Hilfe des elektrischen Stromes in saurer Lösung oder Suspension. Das Verf. ist billiger, als das der Patente 245523 und 248046. Die Ausbeuten betragen etwa 55—60%.

**Kl. 12q. Nr. 254861** vom 17/1. 1912. [16/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245523 vom 5/7. 1910; frühere Zus.-Pat. 248046 u. 254860; s. vorst. Ref.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Homopiperonalamin*, durch Reduktion des Methylendioxy-*o*-nitrostyrols mit Hilfe des elektrischen Stromes in saurem Medium. Das Verf. ist billiger und liefert bessere Ausbeuten als das des Pat. 245523.

**Kl. 12q. Nr. 255030** vom 25/1. 1911. [23/12. 1912].

**Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft**, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von kernmercurierten Derivaten aromatischer Oxyssäuren*, darin bestehend, daß man aromatische Oxycarbon-, Oxysulfo- oder Oxyarsinsäuren, welche Quecksilber nur mit einer Affinität an den aromatischen Kern gebunden enthalten, mit alkalischen oder neutralen Reduktionsmitteln behandelt. Die Rk.

verläuft nach der Gleichung:  $2R \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COO} \\ \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \longrightarrow \text{Hg} : \left( R \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array} \right)_2 + \text{Hg. Queck-}$   
*silberdisalicylsäure*, erhalten durch Reduktion von *o*-Oxymercurisalicylsäureanhydrid, bildet ein weißes, schweres Pulver, unl. in W., das sich beim Erhitzen zers. Ihre Alkalisalze reagieren vollkommen neutral, sie eignen sich daher zu intravenösen Injektionen. *Mercuri-bis-salicylsulfosäure*, erhalten durch Reduktion von *Mercuri-*

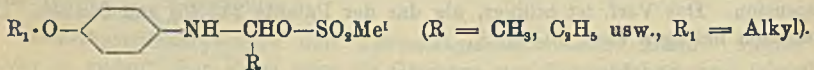
*salicylsulfosäure*, ist in W. sl. Durch Zusatz von Natriumsulfat wird sie als schweres, weißes Pulver ausgesalzen. *Mercuriarsinosalicylsäure*, gewonnen durch Einw. von Quecksilberoxyd auf *Arsinosalicylsäure* ( $\text{OH} : \text{COOH} : \text{AsO}(\text{OH})_2 = 1 : 2 : 4$ ) liefert bei der Reduktion *Mercuri-bis-arsinosalicylsäure*. Das Mercurierungsprodukt der *2-Oxynaphthalin-3,6-disulfosäure* gibt bei der Reduktion *Mercuri-bis-2-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure*. Das Natriumsalz bildet ein weißes Pulver, das mit neutraler Rk. in W. l. ist. *Mercuri-bis-3-methyl-4-oxybenzol-1-arsinsäure* entsteht bei der Reduktion der *Mercuri-3-methyl-4-oxybenzol-1-arsinsäure*. Die neuen Verbb. bieten gegenüber den bekannten quecksilberhaltigen Arzneimitteln wesentliche Vorteile, denn sie sind wasserlöslich, reagieren neutral u. zeigen die Giftwirkung des Quecksilbers nur in geringem Maße.

**Kl. 12q. Nr. 255031** vom 3/1. 1912. [16/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a/Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Chinizarin*, darin bestehend, daß man *p*-Chlorphenol oder dessen Sulfosäuren und *Phthalsäureanhydrid* mit konz. oder rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure kondensiert. Die Ausbeute wird durch den Zusatz von Borsäure von etwa 4 auf 75% der Theorie gesteigert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Phthalsäureanhydrid* mit *p*-Chlorphenol, *p*-Chlorphenoldisulfosäure und *4-Chlor-1-oxybenzol-2-monosulfosäure*.

**Kl. 12q. Nr. 255305** vom 27/7. 1911. [24/12. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning,** Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von p-alkyloxyphenylaminoalkylschwefligsauren Salzen*, darin bestehend, daß man auf *p*-Alkyloxyaminobenzol *Acetaldehyd* oder dessen höhere Homologen u. Alkali- oder Ammoniumsulfid in konz. wss. Lsg., bei oder ohne Ggw. von A., einwirken läßt. Die so gewonnenen Verbb. haben die allgemeine Formel:



Durch Einw. von Acetaldehyd und Natriumbisulfid auf *p*-Phenetidin erhält man *p*-äthoxyphenylaminoalkylschwefligsaures Natrium, feine Nadelchen, l. in W. mit neutraler Rk., swl. in k. A., unl. in Ä. u. Bzl. Die Verbb. besitzen antipyretische und narkotische (sedative) Wrkg.

**Kl. 15k. Nr. 255156** vom 4/1. 1911. [23/12. 1912].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 6/1. 1910 ist anerkannt.)

**Charles Alexander Mc Kerrow,** London, und **John H. Gillett and Sons Limited,** Chorley, Lancaster, Engl., *Verfahren zur Herstellung durch Wärme und Druck übertragbarer Bilder* mit einer Wachsschicht zwischen Träger u. Bildschicht, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger mit einer für schmelzendes Wachs undurchlässigen Oberfläche versehen wird.

**Kl. 16. Nr. 255171** vom 10/6. 1910. [30/12. 1912].

**Fernand Verbièse** und **Ernest Darras Verbièse,** Lille, *Verfahren zur Herstellung eines Düngers unter Verwendung der Rückstände der Zuckerfabrik und der Destillation*, dadurch gekennzeichnet, daß man die gesamte Schlammmenge der Zuckerfabrik mit den gesamten Schlempewässern der auf A. verarbeiteten Zuckermelasse in solchem Mengenverhältnis mischt, daß ein teigartiges Gemisch entsteht, welches in einem mit einem endlosen Metallband arbeitenden Trockenapp. getrocknet wird.

**Kl. 18b. Nr. 255240** vom 5/5. 1911. [23/12. 1912].

**Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft**, Bochum, *Herstellung von hochwertigem Stahl und hochprozentiger Phosphatschlacke im Herdofen nach dem Roheisenerzprozeß*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schlacke, sobald sie den gewünschten hohen Prozentgehalt an Phosphorsäure erreicht hat, aus dem Ofen abbläst.

**Kl. 21b. Nr. 254596** vom 7/10. 1911. [9/12. 1912].

**Harry Cross Hubbell**, Newark, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von aus Eisenmonoxyd bestehenden Elektroden für Sammlerbatterien mit alkalischem Elektrolyt*. Es wird frisch aus der Lsg. gefälltes Ferrohydroxyd, ohne es wesentlich der Luft auszusetzen, erhitzt, worauf das entstandene *Eisenmonoxyd* unter gleichen Verhältnissen abgekühlt u. mit oder ohne andere Bestandteile zur Herstellung der Elektrode verwendet wird.

**Kl. 21b. Nr. 254978** vom 10/5. 1911. [16/12. 1912].

**Ever Ready Metallindustriegesellschaft m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von mit Mangansuperoxyd imprägnierten Kohlenelektroden für galvanische Elemente*. Die Kohlenelektroden werden mit einer Lsg. von Mangannitrat getränkt u. nach dem Trocknen zwecks Austreibung der S. höher erhitzt.

**Kl. 21c. Nr. 254657** vom 26/4. 1910. [10/12. 1912].

**Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen, G. m. b. H.**, Berlin, *Verfahren zur elektrischen Isolierung von Aluminium und Aluminiumlegierungen*, gekennzeichnet durch die Behandlung der Metalloberfläche mit einer Fl., welche gleichzeitig eine elektrisch isolierende Metallverb. auf chemischem Wege erzeugt u. über derselben einen mechanisch schützenden Überzug bildet.

**Kl. 21r. Nr. 254864** vom 22/11. 1911. [13/12. 1912].

**Zirkonglasgesellschaft m. b. H.**, Frankfurt a. M., *Quarzlampe*. Es wird als Lampenwandung geschmolzener Quarz, dem geringe Mengen der Oxyde des Zirkons oder Titans zugesetzt sind, verwendet. Das Material ist für die ultravioletten Strahlen noch im höheren Maße durchgängig, als es reiner Quarz ist; ferner ist es widerstandsfähiger gegen Temperaturdifferenzen, so daß Körper in beliebiger Temperatur der Bestrahlung ausgesetzt werden können.

**Kl. 21g. Nr. 254478** vom 2/4. 1912. [6/12. 1912].

**Heinrich Löwy**, Göttingen, *Verfahren zur Erforschung von Gesteinsschichten innerhalb von Bergwerken*. Es werden elektrische Schwingungskreise in Strecken oder Bohrlöcher gebracht und dort deren Kapazität (Frequenz) und Dämpfung gemessen.

**Kl. 21g. Nr. 254834** vom 17/1. 1912. [18/12. 1912].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges.**, Berlin, *Verfahren zur Neutralisierung der sich in Faserstoffen bei deren Herstellung oder Bearbeitung ansammelnden elektrischen Ladungen*. Es wird der zu neutralisierende Stoff der Einw. eines durch radioaktive Stoffe ionisierten Mediums (Gas, Luft) ausgesetzt, das die elektrischen Ladungen des Faserstoffes nach in dessen Umgebung befindlichen geerdeten Körpern hin ableitet.

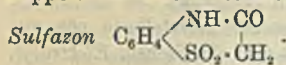
**Kl. 21g. Nr. 254865** vom 7/6. 1911. [13/12. 1912].

**Walter Rübel**, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer für dynamoelektrische Zwecke bestimmten Eisenlegierung*. Eisen mit sehr geringen Verunreini-

gungen, welches technisch frei ist von Silicium, Mangan oder Phosphor, wird mit mehr als 1% Kupfer legiert. An Stelle des Kupfers können Blei, Silber oder Wismut benutzt werden.

Kl. 22a. Nr. 255078 vom 13/1. 1912. [24/12. 1912].

Max Glausz, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen*. Es werden Sulfazone oder deren Abkömmlinge mit aromatischen Diazoverbb. gekuppelt. — Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Anwendung von



Kl. 22b. Nr. 254561 vom 30/1. 1912. [7/12. 1912].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylthioäthern*, darin bestehend, daß man Anthrachinonmercaptane oder deren Salze mit oder ohne Zusatz von schwefelwasserstoffbindenden Mitteln erhitzt. Bei Verwendung zweier verschiedener Anthrachinonmercaptane kann man gemischte Anthrachinonylthioäther erhalten.  $\beta, \beta$ -Dianthrachinonylthioäther, erhalten durch Erhitzen von Anthrachinon- $\beta$ -mercaptan, krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben Nadelchen, l. in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, in 30%ig. Oleum mit olivgrüner Farbe, färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe gelb an.  $\alpha, \alpha$ -Dianthrachinonylthioäther, erhalten aus Anthrachinon- $\alpha$ -mercaptan, krystallisiert aus Nitrobenzol als rotbraunes Krystallpulver, l. in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in 20%ig. Oleum mit smaragdgrüner Farbe, färbt Baumwolle rotstichiggelb an. Dianthrachinonyl- $\alpha, \beta$ -thioäther, erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Anthrachinonmercaptan, l. in konz. Schwefelsäure mit blauer, in 20%ig. Oleum mit grüner Farbe, färbt Baumwolle schwefelgelb. 1-Benzoylaminoanthrachinon-6-mercaptan, dargestellt durch Einw. von Schwefelnatrium auf 1-Benzoylamino-6-chloranthrachinon, gibt beim Erhitzen 1,1'-Dibenzoyldiamino-6,6'-dianthrachinonylthioäther, krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben, flachen Nadeln, l. in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, färbt Baumwolle lebhaft gelb.

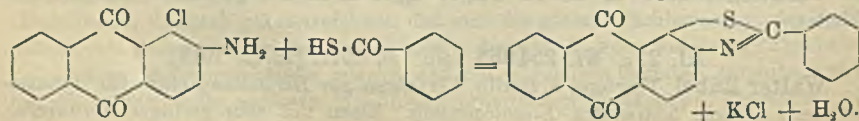
Kl. 22b. Nr. 254573 vom 30/9. 1911. [7/12. 1912].

Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1903; frühere Zus.-Patt. 216686, 216924, 217571, 223462, 223463, 228838 und 244826; C. 1912. I. 1164;

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triarylmethanfarbstoffe*, darin bestehend, daß man hier die durch Kondensation von Dihalogen-*m*-oxybenzaldehyden mit aromatischen *o*-Oxycarbonsäuren oder Gemischen derselben erhältlichen Leukosäuren in beliebiger Reihenfolge sulfuriert u. oxydiert. Die so erhaltenen Farbstoff-sulfosäuren sind löslicher und besser für den Druck geeignet als die Farbstoffe des Pat. 244826.

Kl. 22b. Nr. 254743 vom 17/12. 1911. [12/12. 1912].

Fritz Ullmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man 1-Halogen-2-aminoanthrachinon, bezw. dessen Derivate mit aromatischen Thiolsäuren der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$  ( $\text{R} = \text{Aryl-}$  oder Anthrachinonylrest, bezw. deren Derivate) umsetzt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Mit *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* und *thiolbenzoesaurem Kalium* erhält man einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe gelb färbt, mit *thiolanthrachinoncarbonsaurem Kalium* (erhältlich aus *Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäurechlorid* und Schwefelkalium) wird ein gelbolivfarbener Küpenfarbstoff, mit *m-nitrothiolbenzoesaurem Kalium* ein brauner Farbstoff erhalten.

**Kl. 22b. Nr. 254744** vom 29/11. 1911. [16/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229111 vom 19/2. 1909; C. 1911. I. 107.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aryl- $\beta$ -anthrachinonylthioharnstoffen*, durch Einw. von Arylsenfölen auf  $\beta$ -Aminoanthrachinon in Ggw. von Kondensationsmitteln. Durch Verwendung der letzteren ist ein Überschuß von Arylsenfölen, wie im Hauptpatent vorgeschrieben, nicht erforderlich, man erhält sofort reine Produkte.

**Kl. 22b. Nr. 254745** vom 27/1. 1912. [11/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azimidverbindungen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man *o-Diaminoanthrachinone* oder N monosubstituierte *o-Diaminoanthrachinone*, bezw. ihre Derivate mit salpetriger Säure oder salpetrige Säure entwickelnden Mitteln behandelt. Die Azimidoverbb. sind als Farbstoffe sowie als Ausgangsmaterialien zur Herst. solcher von technischem Wert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Azimidoverbb. aus *1,2-Diaminoanthrachinon*, *2,3-Diaminoanthrachinon* und *1-p-Tolylamino-2-amino-3-bromanthrachinon*. Die halogenierten Azimide liefern durch Kondensation mit Aminoanthrachinonen sehr wertvolle Küpenfarbstoffe.

**Kl. 22e. Nr. 254468** vom 8/11. 1910. [3/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; frühere Zus.-Pat. 182261, 193150, 206537, 206538, 215785, 225242, 227862, 232369, 242220, 246581 und 250157; C. 1912. II. 1170.)

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffs*, darin bestehend, daß man reaktionsfähige  $\alpha$ -Derivate des 4-Chlor-5-bromisatins mit *Oxythionaphthen*, dessen Carbonsäure oder Phenylthioglykol-o-carbonsäure kondensiert. Der Farbstoff stellt ein rotviolettes Krystallpulver dar, das Baumwolle und Wolle in der Küpe in blauen Tönen anfärbt, die durch Seifen in ein reines Blau von vorzüglicher Wasch-, Chlor- und Lichtechtheit übergeben. Zur Darstellung von 4-Chlor-5-bromisatin wird *4,4'-Dichlorindigo* in Eg., in dem Chromsäureanhydrid gelöst ist, eingerührt und unter Kühlung konz. Salpetersäure hinzugefügt; es entsteht *4-Chlorisatin*, leuchtend gelbes Krystallpulver, F. 254°. Beim Kochen mit Eg. u. Brom erhält man *4-Chlor-5-bromisatin*, rötliche Nadeln, F. 255°. — Das durch Einw. von Phosphorpentachlorid dargestellte *4-Chlor-5-bromisatinchlorid* krystallisiert in kleinen braunen Nadelchen, F. 278°. und liefert mit Anilin das  $\alpha$ -Anilid (schwarzbraune Nadeln).

**Kl. 22e. Nr. 254622** vom 17/11. 1911. [9/12. 1912].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter, von Indigo oder dessen Derivaten sich ableitender roter Kondensationsprodukte*. Gemäß britischer Patentschrift 8421/1912 gelangt man zu intensiv rot gefärbten Verb., wenn *Indigo* oder dessen Derivate mit arylierten Fettsäurehalogeniden, wie z. B. Phenylelessigsäurechlorid, behandelt werden. Es wurde gefunden, daß sich diese Kondensationsprodd. durch Behandlung mit Halogenen oder halogenabgebenden Substanzen in Halogensubstitutionsprodd. überführen

lassen, welche je nach dem Grade der Halogenierung rot oder blaurot bis violett gefärbt sind.

**Kl. 22e. Nr. 254734** vom 25/5. 1911. [11/12. 1912].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Küpenfarbstoffs*. Man erhält ein ungefärbtes, chlorhaltiges, bei 238° schm. Einwirkungsprod. von Benzoylchlorid auf *Indigo*, wenn man Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid bis zum Verschwinden der blauen Farbe kocht u. das erkaltete Reaktionsprod. mit Verdünnungsmitteln, wie A., Holzgeist oder Bzl., gemischt stehen läßt. Es wurde gefunden, daß dieses Prod. beim Erhitzen für sich oder unter Anwendung indifferenten hochsiedender Lösungs- oder Verdünnungsmittel auf hohe Temp. unter Abspaltung von Salzsäure in einen gelben Küpenfarbstoff übergeht, welcher aus violetter Küpe Wolle und Baumwolle in echten gelben Tönen färbt.

**Kl. 22r. Nr. 254639** vom 9/12. 1906. [7/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229642 vom 4/10. 1906; C. 1911. I. 278.)

**Carl Rosenthal**, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Herstellung lichtechten Lithopons*. An Stelle der alkalisch wirkenden Salze lassen sich die freien Alkalien und andere Alkalisalze und Verb. verwenden, die sich mit den Bestandteilen des Gemisches umsetzen.

**Kl. 22r. Nr. 254684** vom 17/11. 1911. [9/12. 1912].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Körperfarben*. Die durch Einw. von arylierten Fettsäurehalogeniden, wie z. B. Phenyllessigsäurechlorid oder dessen Substitutionsprodd., auf *Indigo* oder dessen Derivate erhaltlichen, rot bis violett gefärbten Kondensationsprodd. (vgl. britische Patentschrift 8421/1912), sowie deren durch Nachbehandlung mit Halogenierungsmitteln entstehende Halogenderivate können mit den in der Farbblackfabrikation üblichen Substraten, wie Tonerde, Blanc fixe, Kaolin, Schwespat usw., in hervorragendem Maße als rote bis violette Körperfarben Verwendung finden. Die so zusammengesetzten Körperfarben zeichnen sich namentlich durch gute Deckkraft, sowie vorzügliche Licht-, Wasser- u. Kalkechtheit aus. In Verb. mit Albumin lassen sich ferner die genannten Kondensationsprodd. auch im Zeugdruck verwenden.

**Kl. 22g. Nr. 254623** vom 29/12. 1911. [6/12. 1912].

**Stanislaus Jankowski**, Posen, *Verfahren zum Entfernen von Farb- und Lackanstrichen*, gekennzeichnet durch die Verwendung wss., neutraler oder schwach-saurer Lsg., von Salicylsäure in Ätzkalkalien oder Alkalicarbonaten oder Ammoniak.

**Kl. 22h. Nr. 254767** vom 19/9. 1911. [12/12. 1912].

**Otto Sprenger**, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Teerölfirnis*, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgereinigte Teeröle, nachdem sie einen Zusatz von fettem Öl erhalten haben, mit konz. Schwefelsäure bei einer 50° nicht wesentlich übersteigenden Temp. behandelt, das von dem ausgeschiedenen Säureharz getrennte Öl mit Kalk versetzt, sodann mit Ozon, ozonhaltiger Luft oder in sonst geeigneter Weise oxydiert und schließlich den erhaltenen Firnis vom ausgeschiedenen Rückstand trennt.

**Kl. 22h. Nr. 254784** vom 16/4. 1909. [11/12. 1912].

**Arthur Eichengrün**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung lackartiger Schichten und Überzüge mittels Acetylcellulose*, darin bestehend, daß man auf die Oberfläche

der zu behandelnden Stoffe stark viscosc Lsgg. von in Aceton oder in Essigacetone l. *Acetylcellulose* in Gemischen von Alkoholen, KW-stoffen und gegebenenfalls von die *Acetylcellulose* in der Kälte lösenden Fl. aufbringt und trocknen läßt.

**Kl. 23b. Nr. 254701** vom 1/12. 1908. [10/12. 1912].

**Wachs- und Ceresinwerke zu Hamburg, J. Schlickum & Co., Hamburg,** *Verfahren zum Reinigen von Rohmontanwachs.* Behandelt man das mittels Lösungsmittel entharzte u. vom Lösungsmittel getrennte *Rohmontanwachs* mit konz. Schwefelsäure bei einer Temp. von 200°, so wird die Asphaltsubstanz vollständig zerstört, während die Wachssubstanz nur wenig angegriffen und durch Extraktion, sowie nachfolgende Behandlung mit Entfärbungspulvern in vollständig gereinigtem Zustande erhalten wird. Setzt man dem Bitumen 50% Paraffin zu, so läßt sich die Raffinierung noch leichter bewerkstelligen.

**Kl. 23e. Nr. 254210** vom 6/11. 1908. [3/12. 1912.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 236881 vom 22/9. 1908; C. 1911. II. 314.)

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg,** *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Präparaten,* darin bestehend, daß man beim Verschmelzen von *Natriumsuperoxyd* mit *Borax* oder *Borsäure* und W. mit oder ohne Zusatz anderer Salze statt der Seife die entsprechenden höheren Fettsäuren verwendet.

**Kl. 23e. Nr. 254469** vom 11/11. 1909. [3/12. 1912].

**Ernst Bruno Wolf und Curt Böhme, Chemnitz,** *Verfahren zur Herstellung von festen, neutralen Seifen mit hohem Gehalt an Kohlenwasserstoffen o. dgl. auf dem Wege der kalten Verseifung,* dadurch gekennzeichnet, daß unter Verwendung solcher Mengen Alkali zur Verseifung, als sie der Theorie nach zur Neutralisation der gesamten vorhandenen Fettsäure erforderlich sind, das gesamte Alkali gleich von vornherein unter Zugabe der KW-stoffe mit dem Fett vermischt wird.

**Kl. 26a. Nr. 255033** vom 21/1. 1912. [24/12. 1912].

**Karl Runkel, Berlin-Tegel,** *Vorrichtung zum Reinigen von Gas mit mehreren drehbar übereinander angeordneten, die einzelnen Gasreinigungsschichten tragenden Platten.* Um die Masseschichten nacheinander auf die jeweils nächstuntere Platte entleeren zu können, sind die Platten mit einer verschleißbaren Öffnung versehen, die bei Drehung der Platte unter der darüber lagernden Gasreinigungsmasse weg bewegt wird u. die M. auf die nächstuntere Platte fallen läßt. Die Verschlußklappen der Plattenöffnungen werden dabei bei Drehung der Platten zweckmäßig selbsttätig geöffnet und wieder geschlossen.

**Kl. 28a. Nr. 254866** vom 13/8. 1910. [13/12. 1912].

**Wilhelm Heinrich Philippi, Bürgel-Offenbach a. M.,** *Verfahren zur Herstellung eines Gerbextraktes aus gereinigter Sulfitzellstoffablauge und Chromsalzen.* Durch Zusatz von Chromoxydhydrat wird die freie S. neutralisiert.

**Kl. 28a. Nr. 255110** vom 25/4. 1911. [21/12. 1912].

**Albert Wolff, Cöln,** *Verfahren zur Herstellung von Chromleder.* Die gerbfertige Hautblöße wird mit einer wss. Lsg. von Chromformiat behandelt, die gegebenenfalls auch durch Umsetzung von Natriumformiat mit konz. Chromsulfatlg. erzeugt werden kann.

**Kl. 28a. Nr. 255320** vom 8/2. 1911. [30/12. 1912].

**Josef Bystron, Teschen, Österr.-Schles., und Karl von Vietinghoff, Berlin,** *Eisengerbverfahren.* In eine mit Blöße beschickte Ferrosalzlösung wird Stickstoff-

dioxyd oder ein Gemisch von Dioxyd und Monoxyd eingeführt zur Erzeugung eines basischen Ferrisalzes in der Blöße, wobei das Stickstoffdioxyd regeneriert werden kann.

**Kl. 28a. Nr. 255321** vom 6/10. 1911. [30/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255320; s. vorst. Ref.)

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin, *Eisengerbverfahren*. Zur Oxydation der Ferrosalzlösung wird salpetrige S. verwendet, die in dem Gerbbad selbst durch Zersetzen von Nitriten erzeugt wird.

**Kl. 28a. Nr. 255322** vom 6/10. 1911. [30/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255320; früheres Zus.-Pat. 255321; s. vorst. Ref.)

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin. *Eisengerbverfahren*. Behufs besserer Ausnutzung der Gerbbrühen ist es zweckmäßig, zunächst die Oxydation der Ferrosalzlsg. vorzunehmen und mit der fertigen Lsg. zu gerben.

**Kl. 28a. Nr. 255323** vom 6/11. 1911. [30/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255320; frühere Zus.-Patt. 255321 u. 255322; s. vorst. Ref.)

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin, *Eisengerbverfahren*, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung der Stickoxyde mit Hilfe von Luft bereits in dem Gefäß erfolgt, in welchem die Oxydation vorgenommen wird.

**Kl. 28a. Nr. 255324** vom 23/3. 1910. [28/12. 1912].

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin, *Verfahren zum Gerben von Häuten mit Eisensalzen*. Durch Verwendung von Ferrinitrat in einer mit Ferrosalz gesättigten Blöße wird ein stark basisches Ferrisalz erzeugt und von der Blöße gebunden.

**Kl. 28a. Nr. 255325** vom 30/11. 1910. [28/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255324; s. vorst. Ref.)

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin, *Verfahren zum Gerben von Häuten mit Eisensalzen*. Außer dem Ferrinitrat eignen sich Ferribichromat und Ferrichlorat zur Oxydation des Ferrosalzes innerhalb der Blöße.

**Kl. 28a. Nr. 255326** vom 6/10. 1911. [28/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255324; s. vorst. Ref.)

**Josef Bystron**, Teschen, Österr.-Schles., und **Karl von Vietinghoff**, Berlin, *Eisengerbverfahren*, dadurch gekennzeichnet, daß die Blößen zuerst mit dem eisenoxydhaltigen Oxydationsmittel gemeinsam mit einem neutralen Alkalisalz u. nachher mit Ferrosalz behandelt werden.

**Kl. 29b. Nr. 254913** vom 22/2. 1912. [13/12. 1912].

**Theodor Chandelon**, Fraipont, Belgien. *Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol und Ätherdämpfe*, gekennzeichnet durch die Verwendung der oberhalb 100° siedenden Chlor-, Brom- oder Nitroderivate der KW-stoffe, der aliphatischen oder aromatischen Reihe oder von Gemischen dieser Stoffe als Absorptionsmittel.

**Kl. 30h. Nr. 254533** vom 14/4. 1911. [6/12. 1912].

**Salo Bergel**, Hohensalza, *Verfahren zur Herstellung eines Antistoffs gegen lipide Substanzen*. Es wird *Lecithin* in gewissen Zeitabständen mehrfach in die



Brust- und Bauchhöhle von Tieren eingespritzt, worauf das gebildete Exsudat, der Preßsaft der Lymphdrüsen, der Milz und des Netzes, sowie die Blutflüssigkeit steril entnommen und in an sich bekannter Weise verarbeitet werden.

**Kl. 30h. Nr. 254769** vom 24/12. 1910. [16/12. 1912].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Gewinnung wirksamer Impfstoffe aus Bakterien.** Die zu verarbeitenden Bakterien, im besonderen Tuberkelbacillen und andere säurefeste Bakterien, werden gegebenenfalls unter Zusatz von Lecithin bei Temp. von etwa 50° so lange mit verd. SS. behandelt, bis sie sich nicht mehr nach ZIEHL-NEELSEN färben lassen u. keine nach GRAM-MUCH färbbaren Elemente mehr aufweisen.

**Kl. 38h. Nr. 254212** vom 8/3. 1911. [28/11. 1912].

**Friedrich Bub, Eilenburg, Verfahren zur Konservierung von Hölzern,** gekennzeichnet durch aufeinanderfolgende Imprägnierung mit einer Lsg. der Calciumsalze von Sulfosäuren aromatischer KW-stoffe (Naphthalin, Anthracen usw.) oder Gemischen derselben und einer Lsg. von Metallfluoriden.

**Kl. 39b. Nr. 254196** vom 12/1. 1911. [30/11. 1912].

**G. Eichelbaum, Berlin, Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen,** dadurch gekennzeichnet, daß man den Milchsaft mit reduzierend wirkenden Sauerstoffverb. des Schwefels, bezw. deren Salzen, insbesondere mit Hydrosulfiten, versetzt.

**Kl. 39b. Nr. 254385** vom 26/1. 1909. [4/12. 1912].

**Arthur Eichengrün, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus acetonlöslicher Acetylcellulose,** dadurch gekennzeichnet, daß man dieselbe zweckmäßig in der Wärme mit Mischungen solcher Fll. behandelt, welche einzeln kein wesentliches Lösungsvermögen für acetonlösliche Acetylcellulose besitzen, u. zwar Mischungen, welche einerseits aus Alkoholen, andererseits aus KW-stoffen, z. B. Benzol oder Derivaten von KW-stoffen bestehen. Es läßt sich das Benzol auch ganz oder teilweise durch W. ersetzen und es gelingt auf diese Weise durch Variierung der Mischungsverhältnisse u. gleichzeitige Anwendung mehrerer Nichtlöser die Eigenschaften der Gemische zu ändern, so daß man sie nach Belieben zum Umkristallisieren der Acetylcellulose, zur Herst. pastenförmiger Massen oder zur B. dauernder Lsgg. benutzen kann.

**Kl. 39b. Nr. 254548** vom 13/12. 1910. [6/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen,** darin bestehend, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen in der Kälte oder Wärme dem Einfluß gewöhnlich für indifferent geltender organischer Substanzen, wie z. B. Stärke, Eiweiß, Harnstoff oder Glycerin aussetzt. Wenn man z. B. Isopren mit etwa 5% Harnstoff versetzt und bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überläßt, so beobachtet man, daß nach einiger Zeit der KW-stoff sich glatt in Kautschuk umgewandelt hat, während ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Harnstoffzusatz, aufbewahrtes Isopren noch ganz unverändert geblieben ist.

**Kl. 39b. Nr. 254672** vom 26/1. 1912. [11/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250690 vom 12/9. 1909; C. 1912. II. 1172.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk.** Es wurde die

Beobachtung gemacht, daß man ähnliche Verhältnisse wie beim natürlichen Latex künstlich schaffen kann, indem man das Erwärmen des *Isoprens* in Ggw. von viscosen Fll. verschiedener Natur vornimmt. In dieser viscosen Fl. emulgiert auch der künstliche *Kautschuk* und kann daraus ähnlich wie aus dem natürlichen Latex nach den üblichen Methoden abgeschieden werden. Das Prod. zeigt große Zähigkeit, Elastizität und geringe Klebrigkeit.

**Kl. 39b. Nr. 255129** vom 13/3. 1912. [20/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Butadienkautschuk, seinen Homologen und Analogenen.* Bei dem Verf. des Pat. 254672 (s. vorst. Ref.) läßt sich das Isopren durch *Erythren*, sowie dessen sonstige Homologen u. Analogenen und ebenso durch Gemische von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe ersetzen. Durch Schütteln oder Röhren bringt man die erwähnten KW-stoffe in den viscosen Fll. zur Emulsion, und es entstehen dann bei der Polymerisation zunächst latexähnliche Fll., die nach kürzerer oder längerer Zeit die Kautschuksubstanz, in der Regel in schwammiger Form, ausscheiden.

**Kl. 39b. Nr. 254703** vom 30/9. 1909. [12/12. 1912].

**Kautschukgesellschaft Schön & Co.,** Harburg a. Elbe, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltiger Rohware.* Die Rohware wird mit Phenol, Kresol oder anderen hydroxylsubstituierten Benzolabkömmlingen u. sauren Bestandteilen des Teers oder mit derartigen Gemischen, wie z. B. Kreosot, zwecks Auslösung der Harze behandelt.

**Kl. 39b. Nr. 254868** vom 15/3. 1912. [18/12. 1912].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Materials,* das von KONDAKOW im Journ. f. prakt. Ch. 64. 109—10 beschriebene Polymerisationsprod. aus  $\beta, \gamma$ -Dimethylerythren stellt eine weiße, mehr oder weniger harte bröcklige M. dar, die sich technisch schlecht verwerten läßt. Es geht durch Erhitzen auf höhere Temp. in einen elastischen, kompakten Körper über, der die Eigenschaften eines kautschukähnlichen Körpers zeigt u. sich technisch verwenden läßt. Vorteilhaft führt man das Erhitzen unter Druck aus.

**Kl. 40a. Nr. 254443** vom 8/3. 1910. [3/12. 1912].

**Georg Wannschaff und Josef Savelsberg,** Papenburg a. Ems, *Verfahren zur Behandlung von Materialien, die Zink, bezw. Zinkoxyd enthalten, mit Chlorzinklösung,* dadurch gekennzeichnet, daß man solches Material bei höherer Temp. mit der Chlorzinklsg. behandelt, die gewonnene Lsg. abkühlt, die dabei verbleibende Lsg. zur Auslaugung wieder verwendet, den Zinkoxyd u. Zinkchlorid enthaltenden Nd. mit W. behandelt und dadurch weitere, zur Auslaugung verwendbare Chlorzinklsg. erhält, während man den im wesentlichen aus Zinkoxyd und nur geringen Mengen Zinkchlorid bestehenden Rückstand durch alkal. wirkende Stoffe, wie Kalkmilch, Natronlauge, in reines Zinkoxyd umwandelt.

**Kl. 40a. Nr. 255084** vom 23/2. 1912. [23/12. 1912].

**Paul Schmidt & Desgraz G. m. b. H.,** Hannover, *Verfahren zum Lösen von Kupfer und anderen Metallen, deren Sauerstoffverbindungen in wässrigem, freiem oder gebundenem Ammoniak löslich sind, insbesondere behufs Trennung derselben von Metallen mit anderen Eigenschaften,* dadurch gekennzeichnet, daß man diese Metalle, Legierungen oder Metallgemische als Anoden der elektrolytischen Behandlung in

einem Bade unterwirft, welches aus einer ammoniakalischen Lsg. von Ammonium- oder Alkalisalzen nicht reduzierender anorganischer S. besteht, deren alkalische Rk. durch einen Gehalt an Ätzzammoniak oder kohlensaurem Ammonium bezw. einem Gemisch beider hervorgerufen und erhalten wird.

**Kl. 40b. Nr. 254660** vom 20/9. 1910. [11/12. 1912].

Walter Bübel, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Zusatzlegierung zur Verbesserung von Kupfer-Zink-Legierungen*. Es wird Vanadium mit Kupfer, Aluminium und Eisen oder Nickel oder Mangan oder mit beliebigen Mischungen der letztgenannten drei Elemente so legiert, daß auf 1 Gewichtsteil Vanadium mindestens 2 Gewichtsteile von Eisen, Nickel, Mangan einzeln oder 2 Gewichtsteile einer beliebigen Mischung dieser Elemente kommen.

**Kl. 51c. Nr. 254750** vom 9/6. 1912. [12/12. 1912].

John Henry Ball, London, *Harzartige Verbindungen zum Einreiben von Musikinstrumentenbögen*. Das Präparat besteht aus einer Mischung von Baumwolle u. Harz.

**Kl. 55b. Nr. 254554** vom 22/10. 1910. [6/12. 1912].

Carl Kurtz-Hähle, Reutlingen, *Verfahren zum Reinigen von Papier von Druck- und Schriftzeichen mit Hilfe und unter Rückgewinnung alkalischer Laugen*. Das Papier wird zunächst mit verd. Lauge eingeweicht und die Lauge sodann durch leichtes Abpressen entfernt und zurückgewonnen, worauf die M. unter Wasserzusatz u. unter Vermeidung von Preßwirkungen durch Rühren oder Quirlen zerfasert und dann auf endlosen umlaufenden Sieben durch Überbrausen mit W. reingewaschen wird.

**Kl. 75b. Nr. 254930** vom 17/4. 1912. [18/12. 1912].

Hille & Müller, Porschdorf i. S., *Verfahren zur Herstellung von Mustern aus Kupfer und Nickel*. Die vernickelten kupfernen oder verkupferten Gegenstände werden erhitzt, bis das Kupfer Anlauffarben zeigt.

**Kl. 78c. Nr. 254434** vom 24/1. 1911. [6/12. 1912].

Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schießpulver aus Nitrocellulose*. Es wird die Nitrocellulose mit dem flüssigen Gelatinierungsmittel in einer luftdicht abgeschlossenen Kammer zusammengebracht und hier mechanisch gemischt, worauf in derselben Kammer und ebenfalls unter Luftabschluß das Auspressen des fertigen Pulvers erfolgt.

**Kl. 78c. Nr. 255067** vom 17/5. 1911. [18/12. 1912].

Théodore Chandelon, Fraipont par Nessonvaux, Lüttich, Belg., *Verfahren zur Steigerung der Löslichkeit von Schießbaumwolle in ihren verschiedenen Lösungsmitteln*. Die Schießbaumwolle wird in einem Autoklaven während längerer Zeit (etwa 1 bis 3 Stdn.) der vereinigten Einw. von Wärme u. Druck (104—140° u.  $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{10}$  Atmosphären) in Ggw. einer  $1\frac{1}{2}$ —3%ig. Lsg. von Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Phosphorsäure oder einer Mischung dieser SS. ausgesetzt.

**Kl. 78a. Nr. 254407** vom 4/11. 1910. [3/12. 1912].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Blitzlichtpulver*, gekennzeichnet durch den Zusatz von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat zu einem Gemisch von Magnesium- oder Magnesiumaluminiumpulver und Cadmiumnitrat.

**Kl. 78 d. Nr. 255018** vom 6/10. 1911. [16/12. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254407 vom 4/11. 1910; s. vorst. Ref.)

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Blitzlichtpulver*, gekennzeichnet durch den Zusatz von Aluminiumpulver zu einem Gemisch von Magnesiumpulver und Cadmiumnitrat.

**Kl. 78 e. Nr. 255026** vom 1/6. 1911. [16/12. 1912].

**Dynamit-Aktien-Gesellschaft, vorm. Alfred Nobel & Co.**, Hamburg, *Verfahren zum Guß von Sprengladungen aus schmelzbaren Sprengstoffen*. Ein Guß ohne Hohlstellen mit höchster Dichte wird erreicht, indem die nahe ihrer Erstarrungstemp. verwendete Schmelze in ihrer Mittellinie einen kalten, stabförmigen Körper aus Sprengstoff umschließt, der seinerseits, ohne oder mit besonderer Umhüllung versehen, aus gegossenem Sprengstoff oder aus Sprengstoffpreßkörpern besteht.

**Kl. 78 r. Nr. 254512** vom 30/9. 1908. [5/12. 1912].

**Lucium-Werk, elektro-chemische Metallindustrie, G. m. b. H.**, Berlin, *Pyrophore Masse zur Entzündung brennbarer gasförmiger und flüssiger Körper*. Es wird *Cersilicium* verwendet, das infolge seiner hohen Verbrennungswärme auch z. B. Alkohol sicher entzündet. Der Siliciumgehalt der anzuwendenden Materialien richtet sich nach der gewünschten Härte des Endprod.; je höher sie ist, desto höher ist der Siliciumgehalt; er kann zwischen 2—12% schwanken u. beträgt im Durchschnitt 4—7%. Werden pyrophore Metallen sonstige indifferente Stoffe zugefügt, so beträgt der durchschnittliche Siliciumgehalt 2—5%.

**Kl. 80 b. Nr. 254513** vom 30/11. 1911. [4/12. 1912].

**Otto Gerber, Witten, Ruhr, Verfahren zur Herstellung keramischer Massen**. Es werden Steingutbrocken beliebiger Zusammensetzung in feingemahlenem Zustande mit ebenso behandelten Porzellanscherben ohne Bindemittel gemengt und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

**Kl. 85 a. Nr. 254731** vom 7/6. 1911. [11/12. 1912].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges.**, Berlin, *Einrichtung zur Flüssigkeitssterilisation mittels ultravioletter Strahlen einer Quecksilberlampe*. Es werden die Schalt- und Regelvorrichtungen u. dgl. des Flüssigkeitssterilisators derart angeordnet, daß durch Handhabung eines einzigen Handgriffes o. dgl. nicht nur unter Sicherung einer bestimmten Reihenfolge das Ein- und Ausschalten des Stromes, sowie das Öffnen und Absperrn des Flüssigkeitsstromes, sondern auch das Zünden der Quecksilberlampe erfolgt.

**Kl. 85 a. Nr. 254857** vom 4/12. 1910. [18/12. 1912].

**Hermann Hammelrath, Cöln-Lindenthal, Verfahren und Vorrichtung zur Enteisung von Wasser durch Anreicherung mit Luft (oder Sauerstoff) ohne Anwendung von Pumpen**, dadurch gekennzeichnet, daß man das W. vor seinem Eintritt in ein Filter einen in die Druckleitung eingebauten, mit Durchlochungen für das Enteisungsmittel (Luft, Sauerstoff) versehenen Injektor durchfließen läßt.

**Kl. 89 c. Nr. 254883** vom 4/6. 1911. [13/12. 1912].

**J. D. Riedel, Akt.-Ges.**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung des Kalis und Natrons aus Rübenröhsäften*. Die Säfte werden zunächst zur Befreiung von sauren Bestandteilen und Zellfasern mit schwefelsaurer Tonerde und weiter mit Calciumcarbonat, zweckmäßig Marmor, behandelt und dann über Calciumzeolith filtriert.